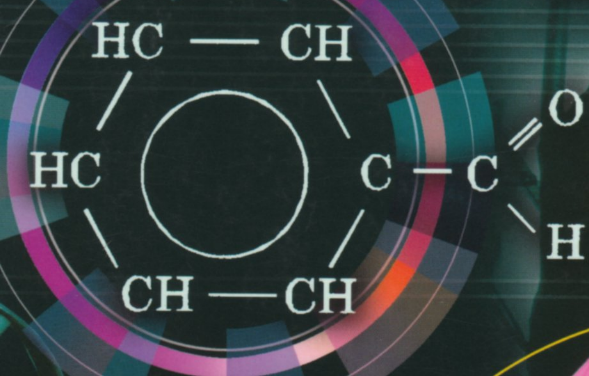
Eugenijus Butkus,
Gervydas Dienys,
Rimantas Vaitkus

11

Chemija





ŠVIESA

Eugenijus Butkus, Gervydas Dienys,
Rimantas Vaitkus

Chemija

BENDRASIS KURSAS

VADOVĖLIS **XI** KLASEI



ŠVIESA KAUNAS

UDK 54(075.3)
Bu399

Dailininkas ELVIS ZOVĖ

Redaktorė RIMA JUOZAITIENĖ

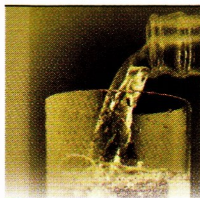
Lietuvos Respublikos švietimo ir mokslo ministerijos rekomenduota
2006 03 23, Nr. 61

Vadovėlis atitinka kalbos taisyklingumo reikalavimus

Pirmasis leidimas 2006

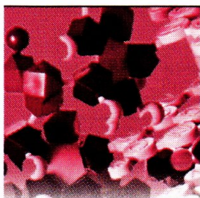
ISBN 5-430-04078-9

Turinys



III skyrius

ORGANINIŲ JUNGINIŲ KLASĖS



IV skyrius

GAMTINIAI ORGANINIAI JUNGINIAI



PRIEDAI

ĮVADAS

Chemija yra mokslas apie medžiagas ir jų kitimus. Pagal tai, kokios medžiagos nagrinėjamos, chemija skiriama į neorganinę ir organinę. Tiesa, šis skirstymas yra labai sąlygiškas, kadangi sunku nustatyti aiškią ribą tarp neorganinės ir organinės chemijos. Tai ryškiai rodo ir organiniai metalų bei kitų elementų junginiai, kurie sudaryti iš įvairiausių atomų. Organinėje chemijoje nagrinėjami anglies junginiai – jie sudaro daugumą visų cheminių junginių. Šiame vadovėlyje kalbėsime apie organinę chemiją, organinių junginių savybes ir reakcijų dėsningumus.

Didžiulė gyvosios gamtos įvairovė Žemėje susijusi su skirtingų organinių medžiagų gausa, o daugybės organinių junginių šaltinis yra gamta. Baltymai, fermentai bei DNR (deoksiribonukleorūgščių) molekulės, sudarančios gyvybės pagrindą, ir lemia organizmo ypatumus. Jie sudaryti iš anglies atomų, kurie yra pagrindinis šių junginių elementas.

Taigi organinė chemija glaudžiai susijusi su biologija, biochemija ir kitais gamtos mokslais, nes daugelio biologinių ir biocheminių procesų negalima suvokti, jei nebus gilinamasi į molekulinį lygmenį. Organinė chemija remiasi bendrais dėsningumais, kurie nagrinėti aiškinant neorganinės chemijos kursą. Organiniai junginiai paprastai yra molekulinės struktūros. Jie skirtingai reaguoja, pasižymi savitomis savybėmis. Siekiant suvokti organinės chemijos naujoves būtina išmanyti ne tik plačiai žinomą medžiagą, bet ir suprasti šiuolaikinius organinės chemijos klausimus – junginių sandaros, sintezės, reaktyvumo ir naudojimo. Labai svarbu suprasti kasdieniame gyvenime naudojamų organinių medžiagų savybes ir žinoti, kur tos medžiagos taikomos, nes organinė chemija svarbi farmacijai, medicinai, medžiagų mokslui ir kitoms sritims.

Vis daugiau medžiagų sukuriama dirbtiniu būdu – sintetinant. Įvairiais sintezės metodais gaunama naujų vaistų, dažų, maisto konservantų ir priedų, kvapiųjų medžiagų ir daugybė kitų svarbių buityje naudojamų medžiagų. Sintezės metodai pastaraisiais metais iš esmės pakito atsiradus naujiems cheminiams reagentams, o molekulių jungimo principams pritaikius matematinius modeliavimo metodus. Anksčiau per metus pasaulyje buvo susintetinama šimtai tūkstančių naujų junginių, tačiau pritaikius kombinatorinės chemijos metodus įvyko esminis klasikinės sintezės pokytis. Dabar tiek junginių gali būti susintetinama vienoje laboratorijoje per gana trumpą laiką.

Šiame vadovėlyje nagrinėjami tradicinės ir šiuolaikinės organinės chemijos klausimai. Junginių pavadinimai pateikiami laikantis IUPAC (Tarptautinės teorinės ir taikomosios chemijos sąjungos) sisteminės nomenklatūros, o kalbant apie paplitusius buityje junginius pateikiami ir įprastiniai pavadinimai. Medžiaga dėstoma remiantis paplitusia funkcinių grupių samprata ir jų savybėmis, tačiau supaprastintai pateikiami ir pagrindiniai organinių reakcijų mechanizmai. Taigi medžiagą suvokti skatinama ne įsimenant organines reakcijas, o perprantant jų esmę.

Vadovėlyje pateikiama daug informacijos ir įdomybių apie tai, kaip organinės medžiagos naudojamos praktikoje. Kiekvienas vadovėlio skyrius baigiamas klausimais ir užduotimis. Vadovėlis gausiai iliustruotas, taip lengviau suprasti sudėtingesnius klausimus. Autoriai tikisi, kad šis vadovėlis padės perprasti ne tik chemijos, bet ir kitų gamtos mokslų žinias.

1. X KLASĖS KARTOJIMO MEDŽIAGA

Mokydamiesi anglies junginių chemijos X klasėje susipažinote su svarbiausiais organiniais junginiais. Prisiminkite pagrindines jų ypatybes.

1. Organiniai junginiai yra anglies junginiai, t. y. visuose yra anglies atomų.

Pavyzdžiui, junginiai CO_2 ir Na_2CO_3 laikomi neorganiniais. Organiniai junginiai yra angliavandeniliai (pavyzdžiui, metanas CH_4), junginiai, turintys ir kitų atomų – deguonies, azoto, sieros, fosforo, netgi metalų. Aiškios ribos tarp organinių ir neorganinių junginių nėra. Dabar priskaičiuojama apie 25 mln. junginių. Dauguma jų yra organiniai. Anglis junginiuose keturvalentė.

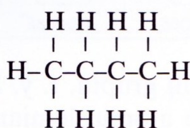
2. Organiniai junginiai gali būti užrašomi arba vaizduojami kelių rūšių formulėmis:

a) molekulinėmis (nurodoma tik sudėtis);

pavyzdžiui, junginys C_4H_{10} (butanas).

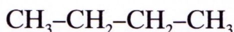
b) struktūrinėmis (nurodomi cheminiai ryšiai tarp atomų, susijungimo būdas, sandara);

pavyzdžiui, junginys C_4H_{10} (butanas) gali būti užrašomas taip:



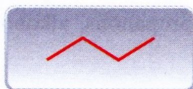
c) sutrumpintomis struktūrinėmis (nurodomi tik cheminiai ryšiai tarp anglies atomų);

pavyzdžiui, junginys C_4H_{10} (butanas) sutrumpintai gali būti užrašomas taip:



d) skeletinėmis (vaizduojami tik cheminiai ryšiai, jungimosi kampuose yra anglies atomas);

pavyzdžiui, junginys C_4H_{10} (butanas) skeletine formule gali būti užrašomas taip:



3. Organinių junginių savybes nulemia ne tik jų sudėtis, bet ir struktūra.

Pavyzdžiui, junginiai C_2H_6O, turintys tą pačią sudėtį, tačiau skirtingą struktūrą, yra du – etanolis (etilo alkoholis) ir dimetileteris. Pirmasis yra skystis, kuris gali būti maišomas su vandeniu bet kokiu santykiu, o dimetileteris kambario temperatūroje yra dujos. Todėl ypač svarbu žinoti junginio struktūrą. Ji užrašoma struktūrinėmis formulėmis: $CH_3–CH_2–OH$ (etanolis); $CH_3–O–CH_3$ (dimetileteris). Šie junginiai yra izomerai.

4. Izomerų skaičius didėja didėjant anglies atomų skaičiui;

pavyzdžiui: junginys C_4H_{10} (butanas) turi 2 izomerus, pentanas C_5H_{12} – 3, o dekanas $C_{10}H_{22}$ – net 75.

5. Organiniai junginiai gali būti skirstomi į angliavandenilius ir junginius, turinčius funkcinių grupių:

a) angliavandeniliai skirstomi į:
sočiuosius (turinčius tik viengubuosius ryšius):

pavyzdžiui, C_3H_8 (propanas) $CH_3–CH_2–CH_3$;

nesočiuosius (turinčius dvigubųjų arba trigubųjų ryšių):

pavyzdžiui: C_3H_6 (propenas) $CH_3–CH=CH_2$ ir C_3H_4 (propinas) $CH_3–C{\equiv}CH$;

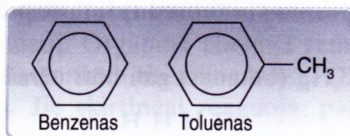
ciklinius (turinčius uždarąjį ciklą):

pavyzdžiui, C_3H_6 (ciklopropanas), jo struktūrinė formulė:

$$\begin{array}{c} CH_2 \\ / \quad \backslash \\ H_2C–CH_2 \end{array}$$

aromatinius (daugelyje jų yra benzeno žiedas):

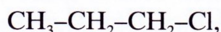
pavyzdžiui: C_6H_6 – benzenas ir toluenas $C_6H_5–CH_3$:



b) junginiai, turintys funkcinių grupių, t. y. kai vienas vandenilis ar daugiau angliavandenilyje pakeista grupe atomų, lemiančių junginio savybes ir priklausomybę junginių klasei;

pavyzdžiui, C_3H_8 (propano) vandenilio atomas gali būti pakeistas:

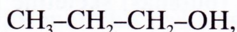
a) halogeno (chloro) atomu:



$$CH_3–CH_2–CH_2–Cl,$$

Chlorpropanas, angliavandenilio halogeninis darinys

b) hidroksigrupe:



$$CH_3–CH_2–CH_2–OH,$$

1-propanolis, alkoholis

c) karboksigrupe:



$$CH_3–CH_2–CH_2–COOH.$$

Butano rūgštis, karboksirūgštis

6. Ilgas grandines turintys junginiai yra polimerai.

Pavyzdžiui, $(C_2H_4)_n$ (polietenas) $(–CH_2–CH_2–)_n$.



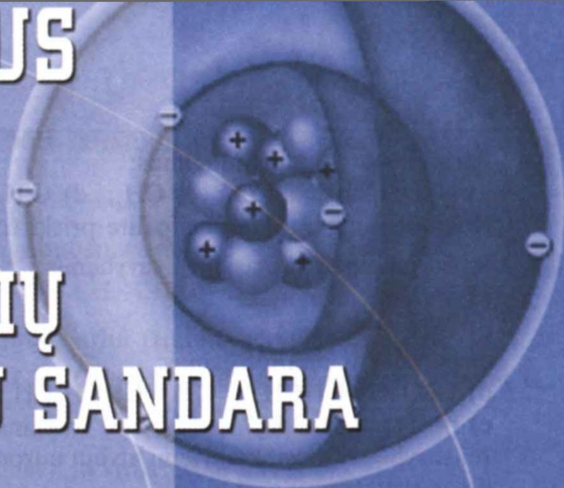
1 Atrinkite organinius junginius:
a) $NaOH$; b) Na_2CO_3; c) CH_4; d) C_2H_2; e) CO_2; f) C_2H_5OH.
Kokioms junginių klasėms galite priskirti atrinktus organinius junginius?

2 Ar šie junginiai skirsis savo savybėmis:
a) metanas ir etanas;
b) C_4H_8 ir C_4H_{10};
c) butanas ir metilpropanas;
d) $CH_3CH{=}CHCH_3$ ir $CH_2{=}CHCH_2CH_3$;
e) propanas ir C_3H_8?
Jei savybės skiriasi, kiekvienu atveju nurodykite, kas lemia šį skirtumą: sudėtis ar struktūra.

3 Kiek izomerų gali turėti šie junginiai:
a) C_4H_{10};
b) propanolis;
c) C_3H_8;
d) dimetilpropanas.

4 Pavaizduokite pentano molekulę molekuline, struktūrine, sutrumpinta struktūrine ir skeletine formule.

I SKYRIUS



ORGANINIŲ JUNGINIŲ SANDARA



2. ATOMŲ SANDARA

Organiniai junginiai daugiausia yra sudaryti iš anglies atomų. Todėl norint geriau pažinti cheminius ryšius organiniuose junginiuose reikėtų giliau panagrinėti atomo sandarą. Jau žinome, kad cheminis ryšys susidaro, kai susikloja atomų elektronų debesys.

VIII klasėje mokydamiesi chemijos sužinojote, kad atomai sudaryti iš teigiamojo krūvio branduolio ir neigiamąjį krūvį turinčių elektronų. Svarbiausios branduolį sudarančios dalelės yra protonas ir neutronas, kurių masė beveik tokia pat. Protono krūvis teigiamas, o neutronas krūvio neturi. Aplink branduolį skrieja neigiamąjį krūvį turinčios dalelės elektronai. Jie yra beveik 2000 kartų lengvesni už protoną. Kiekvieno atomo protonų ir elektronų skaičius yra lygus, atomas visada elektriškai neutralus.

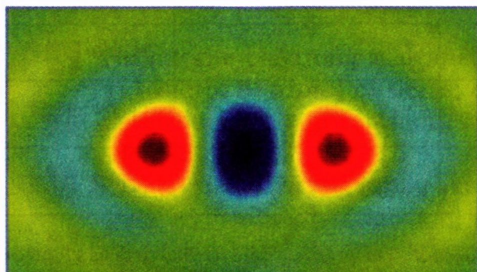
2.1 lentelė

Atomą sudarančių dalelių savybės

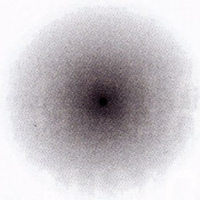
Pavadinimas	Simbolis	Dalelės masė gramais	Masė atominiais masės vienetais	Krūvis
Protonas	p^+	$1{,}673 \cdot 10^{-24}$	1	1+
Neutronas	n^0	$1{,}675 \cdot 10^{-24}$	1	0
Elektronas	e^-	$9{,}109 \cdot 10^{-28}$	0,000549	1–

Elektronai apie branduolį juda ne orbitomis, primenančiomis Saulės sistemos planetų orbitas, o chaotiškai, t. y. be jokios tvarkos. Šį judėjimą galima palyginti su bičių spiečiaus vaizdu. Visiškai neseniai panaudojus lazerinę spinduliuotę pavyko „nufotografuoti“, kaip elektronai juda azoto molekulėje, sudarytoje iš dviejų azoto atomų (2.1 pav.).

Jei kiekvieną vietą, kurioje būna elektronas aplink branduolį, pažymėtume taškeliu, gautume vaizdą, primenantį rūko debesį, tirštą centre ir pamažu retė-



2.1 pav. Azoto molekulės elektronų judėjimo vaizdas.



2.2 pav. Elektronų judėjimo apie branduolį vaizdas.

jantį kraštų link. Taigi po kurio laiko galėtume nustatyti, kurioje erdvės vietoje elektronai būna dažniausiai, o kur – rečiau. Dažniausiai elektronai būna arčiau branduolio. Tolstant nuo jo elektronų vis mažiau (2.2 pav.). Sakoma, kad skiriasi debesies elekroninis tankis – jis didesnis arčiau branduolio.

Yra dar viena svarbi elektronų judėjimo apie branduolį savybė. Elektronai yra išsidėstę sluoksniais. Iš ankstesnio chemijos kurso jau žinote, kad elektronų sluoksnių skaičių rodo atomo periodo numeris periodinėje cheminių elementų lentelėje. Pavyzdžiui, vandenilis H, pirmojo periodo elementas, turės tik vieną elektronų sluoksnį, litis Li ir anglis C – du, magnis Mg ir siera S – tris, kalcis Ca – keturis ir t. t. Bet yra dar viena elektronų savybė: toje pačioje erdvės dalyje gali būti ne daugiau kaip 2 elektronai. Tokia erdvė vadinama *orbitale*.

Orbitãlė **yra elektronų sluoksnio erdvė, kurioje gali judėti vienas arba du elektronai.**

Orbitalių skaičius sluoksnyje priklauso nuo elektronų skaičiaus. Jau žinome, kad neutralaus atomo branduolio krūvį ir elektronų skaičių rodo elemento eilės numeris periodinėje elementų lentelėje. Vadinasi, orbitalių skaičių nesunkiai galime sužinoti to sluoksnio elektronų skaičių padaliję iš 2 (žr. 2.2 lentelę).

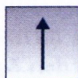
2.2 lentelė

Elektronų išsidėstymas sluoksniais

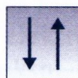
Periodas	Sluoksnių skaičius	Elektronų skaičius išoriniame sluoksnyje	Orbitalių skaičius išoriniame sluoksnyje	Elementų pavyzdžiai
1	1	2	1	H, He
2	2	8	4	Li, C, N, O
3	3	8 (gali būti 18*)	4 (gali būti 9*)	Na, P, S, Cl

* Penkios trečiojo sluoksnio orbitalės pildosi tik tada, kai pradeda pildytis ketvirtasis elektronų sluoksnis (Sc, Ti ir kiti 4 periodo pereinamieji metalai).

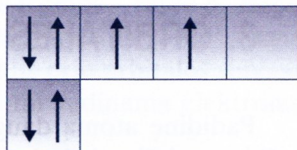




2.3 pav. Vandenilio atomo elektronų orbitalės vaizdavimas.



2.4 pav. Helio atomo elektronų orbitalės vaizdavimas.



2.5 pav. Anglies atomo elektronų išsidėstymas.



2.6 pav. Deguonies atomo išorinio sluoksnio elektronų išsidėstymas.

Elektronus schemiškai įprasta vaizduoti rodyklėlėmis, o orbitalę – kvadratiniu langeliu. Pavyzdžiui, vandenilio atomo orbitalė gali būti pavaizduota taip, kaip pateikta 2.3 paveiksle.

Jei orbitalė užpildyta (joje yra abu elektronai), rodyklės vaizduojamos nukreiptos į priešingas puses (2.4 pav.). Taip yra dėl to, kad šie du elektronai skiriasi vienu požymiu – *sùkiniu*, apie kurį daugiau sužinosite mokydamiesi fizikos.

Anglies atomas sudarytas iš dviejų sluoksnių. Pirmasis yra užpildytas, o antrasis, išorinis, pildomas. Kaip išsidėstę anglies atomo elektronai, gali būti vaizduojama 2.5 paveiksle pavaizduotu būdu.

Atomo savybes daugiausia lemia išorinio sluoksnio elektronai. Vidinio sluoksnio elektronai paprastai nedalyvauja susidarant cheminiam ryšiui. Todėl apie atomo savybes galime spręsti panagrinėję, kaip išsidėstę jo išorinio sluoksnio elektronai. Pavyzdžiui, žinome, kad sudarydamas junginius deguonis linkęs prisijungti du elektronus. Taip yra todėl, kad jam iki pilno išorinio sluoksnio trūksta tik dviejų elektronų, kuriuos jis dažniausiai gauna iš kitų elementų (2.6 pav.).

Galite nustebti, kodėl du laisvi elektronai nebūna vienoje orbitalėje. Tačiau iš piešinio matyti, kad jie yra vienodi, o tokie vienoje orbitalėje negali būti.

Taigi atomo elektronų išsidėstymą galima palyginti su namu, kurio aukštuose yra skirtingas butų skaičius: pirmame vienas, antrame keturi, trečiame devyni... Kiekviename bute gali gyventi vienas arba du gyventojai, bet kol neužimami žemesni aukštai, gyventojai į viršutinius aukštus nesikelia. Bute gyvenantys elektronai būtinai turi būti skirtingi.

?

1 Nustatykite elektronų skaičių šių atomų elektronų išoriniame sluoksnyje: a) fosforo; b) azoto; c) sieros; d) chloro; e) argono; f) natrio.

2 Pavaizduokite, kaip 1 užduoties atomų išorinio sluoksnio elektronai išsidėstę orbitalėse.

3 Nustatykite, kiek elektronų iki pilno sluoksnio dar trūksta šiems elementams: a) beriliui; b) angliai; c) sierai; d) azotui; e) fluorui; f) neonui.

4 Pavaizduokite, koks yra elektronų išsidėstymas šiuose atomuose: a) sieros; b) bromo.

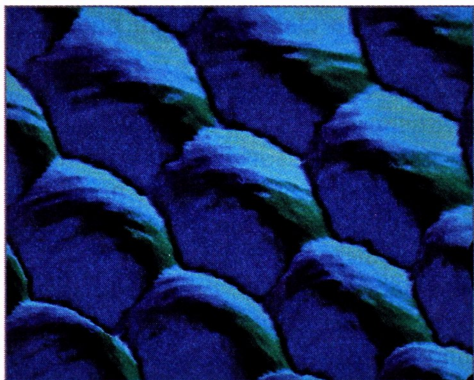
3. ORBITALĖS FORMOS

Padidinę atomą daugiau kaip šimtą milijonų kartų pamatytume rutulėlį neryškiu paviršiumi. Išskyrus keletą skirtingų atomų bendras vaizdas išliktų panašus, nors skirtųsi rutulėlių dydis ir juos sudarančių atomų elektronų debesų tankis. Jau gaunamos nuotraukos, patvirtinančios rutulinę atomų formą (3.1 pav.).

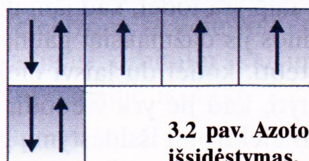
Tačiau pačių orbitalių formos yra skirtingos. Kaip išsidėstę azoto atomo elektronai, pavaizduokime schema, kurią pateikėme 2 skyrelyje (kvadratėliais). Matyti, kad išoriniame sluoksnyje azotas turi 5 elektronus (3.2 pav.).

Vaizduodami kiekvieną orbitalę kaip elektronų buvimo vietą daugybe taškelių (žymint elektronų tankį ten, kur būna elektronas, dedamas taškelis, žr. 2.2 pav.) gautume penkis skirtingus debesis. Jie pavaizduoti 3.3 paveiksle.

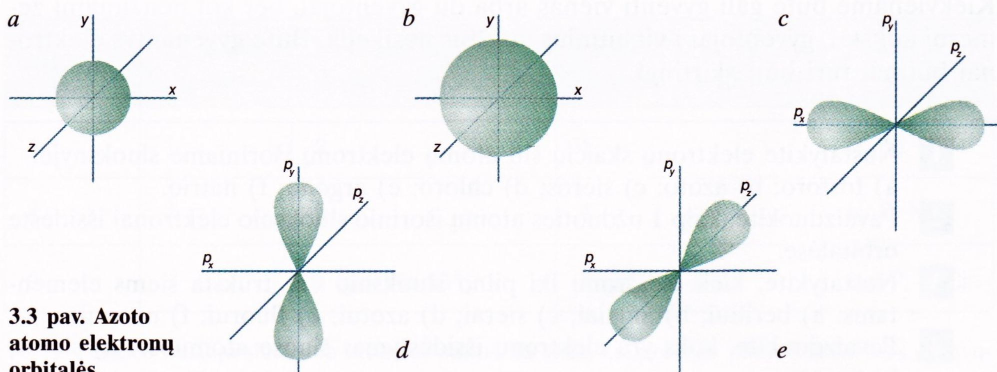
Kaip matyti iš paveikslo, orbitalės ne tik skirtingai išsidėsčiusios erdvėje, bet ir skirtingos formos. Pirmojo sluoksnio orbitalė, turinti 2 elektronus, yra rutulio formos. Antrojo sluoksnio orbitalės skirtingos: viena rutulio formos (analogiška pirmojo sluoksnio orbitalei, tik didesnė), kitos trys primena sportinį įrankį – svarmenį. Šios išsidėsčiusios skirtingose trimatės erdvės ašyse (x, y, z).



3.1 pav. Platinos atomai ant grafito paviršiaus.



3.2 pav. Azoto atomo elektronų išsidėstymas.



3.3 pav. Azoto atomo elektronų orbitalės.



Rutulio formos orbitalės žymimos raide *s,* o svarmens formos – raide *p*. Taigi, kokia tvarka išsidėstę azoto atomo elektronai, užrašytume taip – $1s^2 2s^2 2p^3$. Skaičiai prieš orbitalės žymenį rodo sluoksnį, o laipsnio rodiklis prie orbitalės simbolio – elektronų skaičių tos formos orbitalėse. Dar kitaip tai vadinama elektronų konfigūracija.

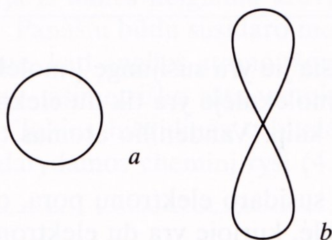
Elemento atomo elektronų išsidėstymas orbitalėse vadinamas *elektrònų konfigūrãcija.*

Pažymėtina, kad bet kuriame sluoksnyje, išskyrus pirmąjį, būna tik po vieną *s* orbitalę ir tris *p* orbitales. *d* ir *f* tipo orbitalės yra žymiai sudėtingesnės. Jos organiniuose junginiuose retai sutinkamos, todėl jų nenagrinėsime.

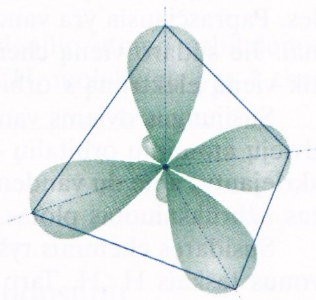
Orbitalė yra tokia erdvės dalis, kurioje yra didelė matematinė tikimybė rasti elektroną. Paprastai vaizduojant arba nurodant atomo dydį ši tikimybė yra 90 %, o erdvė, kurioje tikimybė yra mažesnė, nežymima. Taigi elektronų debesies tankis reiškia didesnę tikimybę toje erdvės dalyje rasti elektroną. Plokštumoje orbitalės vaizduojamos simboliais, parodytais 3.4 paveiksle.

Anglies, kaip ir azoto, atomas išoriniame sluoksnyje turi tokias pat orbitales (1*s* ir 3*p*). Nustatyta, kad jos molekulėse pasidaro vienodos formos, besiskiriančios nuo *s* ir nuo *p*. Tokių orbitalių gali būti keturios. Jos vadinamos *hibrìdinėmis*. Iš vienos *s* ir vienos *p* orbitalės gaunamos dvi hibridinės orbitalės, žymimos *sp*. Jos skiriasi ir nuo *s*, ir nuo *p*, o vaizduojamos kaip pakitęs svarmuo (3.5 pav.).

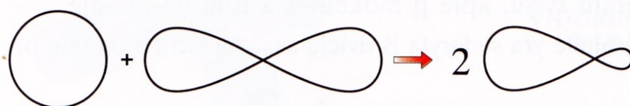
Amerikiečių mokslininkas L. Polingas įrodė, kad tokios hibridinės orbitalės gali būti apskaičiuojamos matematiškai. Taigi anglies atomas gali turėti 4 hibridines orbitales, vaizduojamas kaip asimetriški aštuonetukai – pakitę svarmenys (3.6 pav.).



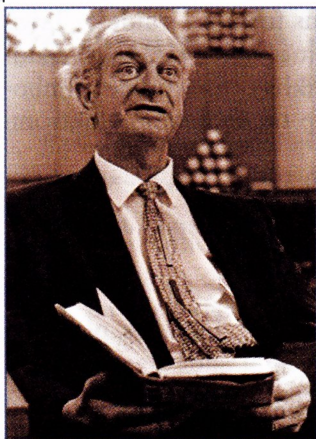
3.4 pav. Orbitalių vaizdavimo simboliai: a) *s* orbitalės; b) *p* orbitalės.



3.6 pav. Anglies atomo hibridinės orbitalės.



3.5 pav. Hibridinės orbitalės.



3.7 pav. Lainusas Pòlingas (Pauling; 1901–1994) gimė Pòrtlende, Oregòno valstijoje, JAV. Būdamas 24 metų tapo mokslų daktaru. L. Polingas parašė daug mokslinių darbų iš įvairių chemijos sričių. Jis nagrinėjo atomų sandarą, cheminio ryšio susidarymo ypatumus, molekulių poliškumą, atliko rentgeno struktūrinius tyrimus. Jam teko dirbti su tokiais žymiais chemikais ir fizikais kaip N. Bòras (Bohr) ir E. Šrėdingeris (Schrödinger). Vėliau jis tyrinėjo baltymus, vitaminus ir kitas biologiškai aktyvias medžiagas. 1950 m. pasiūlė baltymų struktūros modelį, kuris vėliau buvo patvirtintas bandymais.
L. Polingas siekė, kad būtų uždrausti branduoliniai bandymai, telkė šiai veiklai kitų šalių mokslininkus. 1954 m. L. Polingas apdovanotas Nobelio premija už chemijos mokslo laimėjimus tiriant cheminių ryšių prigimtį, o 1962 m. – Nobelio taikos premija. Jis vienintelis chemikas, gavęs net dvi Nobelio premijas!

?

1 Parašykite, kokia yra antrojo periodo elementų elektronų konfigūracija. Stenkitės tai padaryti nesinaudodami periodine elementų lentele.

2 Iš periodinės elementų lentelės nustatykite, kiek daugiausia elektronų gali būti 3*s*, 3*p* orbitalėse.

3 Supaprastintu būdu, parodytu 3.4 paveiksle, pavaizduokite deguonies, fluoro, neono atomų antrojo (išorinio) elektronų sluoksnio orbitales.

4 Parašykite, kokia yra kalio ir skandžio elektronų konfigūracija.

4. CHEMINIS RYŠYS

Laisvųjų atomų sutinkame labai retai. Daugiausia jie yra susijungę į molekules. Paprasčiausia yra vandenilio molekulė. Visoje molekulėje yra tik du elektronai. Jie sudaro vieną cheminį ryšį. Panagrinėkime kaip. Vandenilio atomas turi tik vieną elektroną *s* orbitalėje (4.1 pav.).

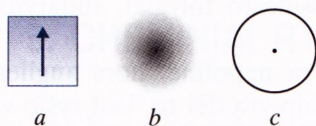
Susijungus dviems vandenilio atomams tarp jų susidaro elektronų pora, o iš dviejų atominių orbitalių – nauja molekulinė orbitalė, kurioje yra du elektronai, skriejantys apie du vandenilio branduolius (4.2 pav.). 4.2 paveiksle, *b*, pavaizduotas užbrūkšniuotas plotas kaip tik ir rodo atominių *orbitãlių sánklotą*.

Susidaręs cheminis ryšys vaizduojamas brūkšneliu H–H arba nurodant elektronus taškais H : H. Tarp šių atomų elektronai pasiskirstę po lygiai. Toks ryšys vadinamas kovalentiniu nepoliniu ryšiu, apie jį mokėmės aštuntoje klasėje.

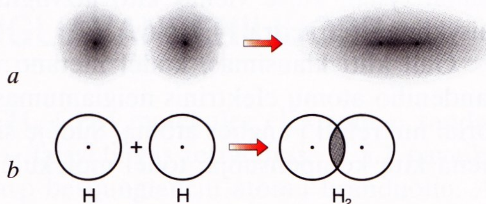
Cheminio ryšio molekulinė orbitalė yra sudaryta iš dviejų susiklojančių atominių orbitalių.

Šiek tiek kitaip susidaro vandens molekulė H_2O. Žinome, kad vandenilio ir deguonies elektrinis neigiamumas skiriasi. Vadinasi, susiklojus vandenilio ir de-

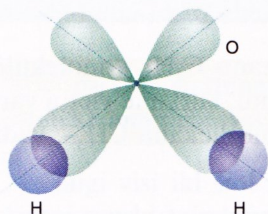




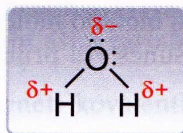
4.1 pav. Vandenilio atomo orbitalė:
a) schema; b) elektronų debesis;
c) supaprastintas orbitalės vaizdavimas.



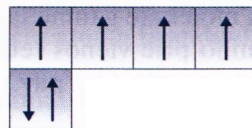
4.2 pav. Vandenilio molekulės susidarymas:
a) elektronų debesys;
b) supaprastintas vaizdavimas.



4.3 pav. Vandens molekulės cheminiai ryšiai.



4.4 pav. Vandens molekulės poliškumas.



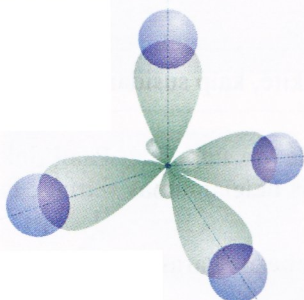
4.5 pav. Anglies atomo išorinio elektronų sluoksnio orbitalių išsidėstymas.

guonies atominėms orbitalėms elektronai pasiskirsto tarp abiejų atomų netolygiai. Deguonies atomas labiau pritraukia vandenilio atomo elektronus (dėl didesnio deguonies atomo elektrinio neigiamumo), todėl vandenilio atomo elektronų tankis vandens molekulėje sumažėja. Vadinasi, vandenilio elektronai daugiau būna ties deguonies atomu negu ties „šeimininko“ – vandenilio – atomu (4.3 pav.).

Susidaręs cheminis ryšys vadinamas kovalentiniu poliniu. Vandens molekulė yra polinė, nes ryšio vektoriai nukreipti deguonies atomo link, deguonies atomas įgyja iš dalies neigiamą krūvį, o vandenilio – iš dalies teigiamą (4.4 pav.).

Panašiu būdu susidaro metano CH_4 molekulė. Praėjusiame skyrelyje nagrinėjome, kad anglies atomo išorinio elektronų sluoksnio orbitalės gali būti hibridinės – asimetriško aštuonetuko formos (4.5 pav.).

Tokios hibridinės orbitalės gali susijungti su vandenilio atomo orbitalėmis sudarydamos cheminį ryšį (4.6 pav.). Iš viso metano CH_4 molekulėje yra 4 che-



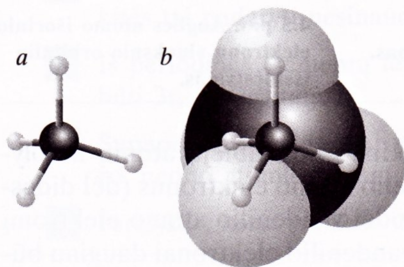
4.6 pav. Cheminio ryšio susidarymas metano molekulėje.

miniai ryšiai, kurie vienas kito atžvilgiu erdvėje išsidėsto tolygiai, sudarydami taisyklingą tetraedrą (4.7 pav.).

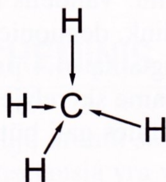
Gali kilti klausimas, kodėl metano molekulė yra nepolinė, nors anglies ir vandenilio atomų elektrinis neigiamumas skiriasi. Taip yra dėl to, kad ryšio vektoriai nukreipti į anglies atomą. Sudėję šiuos vektorius pamatytume, kad jų jėgos viena kitą kompensuoja, todėl molekulė yra nepolinė (4.8 pav.).

Molekulės poliškumas priklauso ne tik nuo cheminio ryšio prigimties, bet ir nuo to, kaip tokie ryšiai išsidėstę erdvėje.

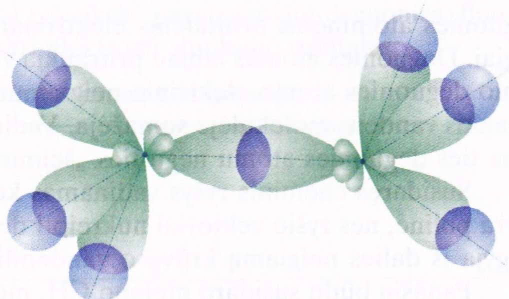
Panašiai susidaro kita nepolinė – angliavandenilio etano C_2H_6 – molekulė. Šią molekulę galime laikyti dviejų metano molekulių dariniu, kuriame vietoj vandenilio prie vienos tetraedro viršūnės yra prijungta metano liekana CH_3–, vadinama *metilù* (4.9 pav.).



4.7 pav. Metano molekulės cheminių ryšių išsidėstymas erdvėje.



4.8 pav. Metano molekulės cheminio ryšio vektoriai.



4.9 pav. Etano molekulės susidarymas.

?

1 Supaprastintu orbitalių žymėjimo būdu pavaizduokite, kaip susidaro vandenilio fluorido molekulė.

2 Tetrachlormetano (anglies tetrachlorido) molekulė yra nepolinė. Paaiškinkite, kodėl žinodami, kad anglies ir chloro elektrinis neigiamumas skiriasi. Pavaizduokite cheminio ryšio vektorius.

3 Nupieškite propano C_3H_8 molekulės elektronų debesis. Parašykite šio junginio struktūrinę formulę.



5. CHEMINIAI RYŠIAI ANGLIAVANDENILIUOSE

Dar kartą išnagrinėkime etano (CH_3–CH_3) molekulės elektroninę sandarą. Kiekvieno anglies atomo požiūriu tai – taisyklingas tetraedras. Iš 5.1 paveikslo matyti, kad cheminis ryšys C–C yra tarp besijungiančių atomų branduolių. Ant šios ašies yra dviejų anglies atomų elektronų debesų sanklota. Taip pat ant vienos ašies susikloję ir anglies atomo bei vandenilio atomo elektronų debesys.

Sakoma, kad cheminiai ryšiai C–C ir C–H yra σ-ryšiai.

σ-*ryšiu* vadinamas toks cheminis ryšys, kai ryšį sudarančios orbitalės (elektronų debesys) susikloja ant ašies tarp besijungiančių atomų branduolių.

Taigi visi iki šiol mūsų nagrinėti kovalentiniai cheminiai ryšiai yra σ-ryšiai. Labai svarbi taisyklė:

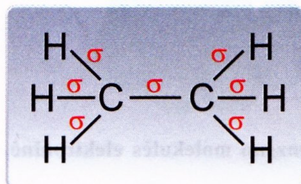
tarp dviejų atomų gali būti tik vienas σ-ryšys.

Kitokia yra eteno molekulės sandara. Prisiminkime ir palyginkime etano ir eteno savybes, su kuriomis susipažinome dar X klasėje (5.1 lentelė). Šias savybes pagrįskite atliekama reakcija su vandeniniu bromo tirpalu.

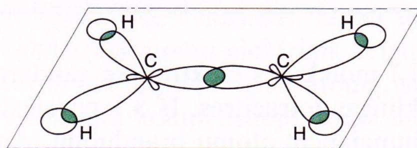
5.1 lentelė

Etano ir eteno savybių palyginimas

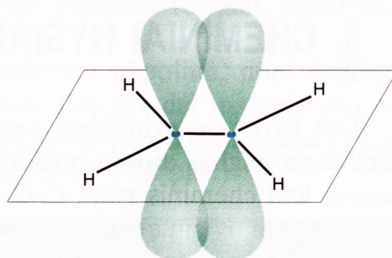
Junginys	Etanas	Etenas
Molekulinė formulė	C_2H_6	C_2H_4
Sutrumpintoji struktūrinė formulė	CH_3–CH_3	CH_2=CH_2
Cheminis aktyvumas	Mažai aktyvus	Labai aktyvus
Reakcija su bromu Br_2	Vandenyje nereaguoja	Aktyviai reaguoja, prisijungia bromo molekulę
Reakcijos su bromu (vandenyje) produktas	Reakcija nevyksta	CH_2Br–CH_2Br



5.1 pav. Etano molekulės cheminiai ryšiai.



5.2 pav. Eteno molekulės anglies atomo elektronų hibridinių orbitalių išsidėstymas.



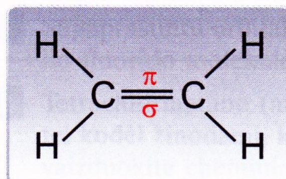
5.3 pav. Eteno molekulės anglies atomo elektronų orbitalių išsidėstymas.

Matome, kad etano ir eteno savybes lemia skirtinga šių junginių sandara. Norint pavaizduoti eteno molekulės dvigubojo ryšio elektroninę sandarą būtina pažymėti, kad ne visos keturios anglies atomo elektronų orbitalės yra vienodos (kaip etano atveju). Viena iš orbitalių yra nehibridinė, t. y. jis skiriasi nuo kitų trijų. Tuo atveju hibridinėmis tampa viena *s* ir dvi *p* orbitalės. Jos yra išsidėsčiusios 120° kampais vienoje plokštumoje. Tik taip hibridinės orbitalės tampa lygiavertės viena kitai (5.2 pav.).

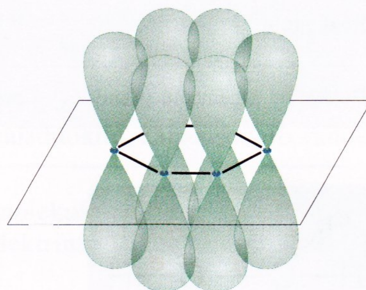
Šiuo atveju sakoma, kad eteno molekulės anglies atomo hibridizacija yra sp^2, t. y. hibridines sudaro viena *s* ir dvi *p* orbitalės. Viena *p* (iš trijų) anglies atomo orbitalė yra nehibridinė ir būna svarmens formos. Ši orbitalė statmenai kerta plokštumą, kurioje yra išsidėsčiusios hibridinės anglies atomo orbitalės (5.3 pav.).

Kai susidaro cheminis ryšys tarp tokių dviejų anglies atomų, orbitalės susikloja. Hibridinės anglies orbitalės susikloja ant ašies tarp besijungiančių C–C atomų branduolių ir tarp jų susidaro σ-ryšys. Tačiau nehibridinės anglies atomų *p* orbitalės susikloja dviejose vietose svarmenų šonais virš plokštumos ir žemiau plokštumos, kurioje yra išsidėstę anglies atomų C–C ir C–H σ-ryšiai (5.4 pav.).

Cheminis ryšys tarp dviejų *p* orbitalių vadinamas *π-ryšiu.*



5.4 pav. Eteno molekulės cheminio ryšio elektroninė sandara.



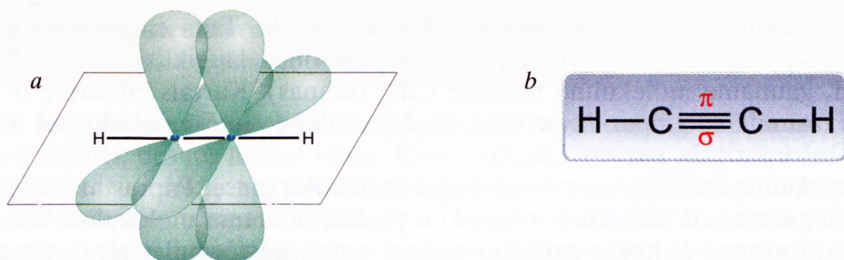
5.5 pav. Benzeno molekulės elektroninė sandara.



π-ryšio orbitalėje judantys elektronai yra ne ant šio ryšio ašies. p orbitalės susikloja abiejose C–C π-ryšio ašies, esančios vienoje plokštumoje su C–H ryšiais, pusėse.

Panašiai kaip eteno molekulėje π-ryšiai susidaro ciklinėje benzeno molekulėje C_6H_6. Šioje molekulėje σ-ryšiai yra išsidėstę vienoje plokštumoje (5.5 pav.). Šiame paveiksle, kad būtų paprasčiau, σ-ryšiai pavaizduoti tik brūkšneliais, o π-ryšius sudarančios anglies atomo elektronų p orbitalės kerta plokštumą ir sudaro taisyklingą šešių anglies atomų elektronų molekulinę orbitalę, išsidėsčiusią abiejose plokštumos pusėse. Tokia sandara lemia ypatingas benzeno savybes, kuriomis jis skiriasi nuo kitų nesočiųjų angliavandenilių. Apie jas sužinosite vėliau.

Etino molekulėje HC≡CH yra trigubasis ryšys. Kaip ir etano molekulėje, vienas iš cheminių ryšių C–C yra σ-ryšys. Kiti du ryšiai C–C yra π-ryšiai. Vadinasi, net po dvi anglies atomo elektronų p orbitales nedalyvauja hibridizuojantis. Etino molekulės σ-ryšiai išsidėsto ant vienos linijos, o π-ryšiai kerta šią liniją, p orbitalės išsidėsto statmenai viena kitos atžvilgiu (5.6 pav.).



5.6 pav. Etino molekulės elektroninė sandara.

?

1 Pavaizduokite propano molekulės C_3H_8 elektroninę sandarą. Ar šis angliavandenilis panašus savo savybėmis į etaną? Kodėl?

2 Propeno molekulėje yra vienas π-ryšys. Nupieškite, kaip išsidėsto cheminiai ryšiai šioje molekulėje. Pažymėkite π-ryšį ir σ-ryšius.

3 Ciklobutanas yra ciklinė molekulė, sudaryta iš keturių anglies atomų. Jos formulė C_4H_8. Joje visi ryšiai yra σ-ryšiai. Pavaizduokite šio junginio elektroninę formulę. Į ką savo savybėmis panašus ciklobutanas — į sotųjį ar nesotųjį angliavandenilį?

6. ORGANINIŲ JUNGINIŲ FORMULĖS IR IZOMERAI

Organiniai junginiai sudaryti iš anglies atomų. Prieš tai nagrinėjome anglies atomo sandarą ir įsitikinome, kad anglies atomai sudaro ryšius tarpusavyje sąveikaujant elektronų orbitalėms. Jei be anglies atomų molekulėje yra tik vandenilio atomų, tokie junginiai vadinami *angliavandenìliais*. Tačiau organiniuose junginiuose gali būti ir kitų atomų. Tai tam tikros atomų grupės, kurios vadinamos *fùnkcinėmis grùpėmis*. Jos lemia skirtingas junginių savybes. Organiniai junginiai skirstomi į klases pagal juose esančias funkcines grupes. Tolesniuose skyriuose nagrinėjamos įvairios organinių junginių klasės.

6.1. Organinių junginių formulės

Organinių junginių sudėtį rodo empirinės ir molekulinės formulės. Empirinė formulė rodo atomų santykį molekulėje, pavyzdžiui, CH_3 (vienam anglies atomui tenka trys vandenilio atomai). Tačiau anglies atomas turi sudaryti keturis ryšius, todėl ši formulė nėra kurios nors molekulės formulė. Tada empirinės formulės kartotinis yra molekulinė formulė, šiuo atveju būtinas daugiklis 2, t. y. padauginę $2 \times CH_3$ gauname molekulinę formulę C_2H_6 (etanas). Kartais empirinė ir molekulinė formulė sutampa. Pavyzdžiui, cholesterolio (esančio riebaluose) abi formulės rašomos taip pat – $C_{27}H_{46}O$.

Molekulinę formulę nustatome pagal molekulės masę. Paprastai iš elementų santykio nustatoma empirinė formulė, o paskui randama molekulinė formulė.

Kokie atomai ir kokiu santykiu sudaro empirinę formulę, randama atlikus junginio *elemeñtinę anãlizę*. Analizės metu organinis junginys sudeginamas ir iš išsiskyrusio anglies(IV) oksido bei vandens kiekio apskaičiuojama empirinė formulė, o paskui nustatoma molekulinė formulė.

Pavyzdžiui, sudeginus organinį junginį nustatyta, kad jame yra 80 % anglies ir 20 % vandenilio. Randamas šių atomų santykis molekulėje:

$$C : H = 80/12 : 20/1 = 6{,}66 : 20 = 1 : 3.$$

Taigi empirinė formulė (rodanti tik paprasčiausią atomų santykį) yra CH_3, tačiau jau nustatėme, kad ji negali būti molekulinė formulė, nes tokio junginio nėra. Padauginę empirinę formulę iš 2 gauname egzistuojančio junginio molekulinę formulę C_2H_6 (etanas). Kad galėtume tiksliai sužinoti junginio formulę, būtina dar papildomai žinoti jo molekulinę masę.

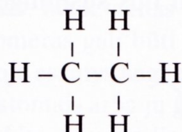
6.2. Struktūrinės formulės ir izomerai

Iš molekulinės formulės negalima nustatyti, kaip atomai sujungti molekulėje. Siekiant parodyti kiekvieno atomo padėtį ir ryšius tarp jų molekulės vaizduojamos struktūrinėmis formulėmis. Molekulę galima vaizduoti sutrumpintosiomis ir pilnosiomis struktūrinėmis formulėmis. Pavyzdžiui, ką tik nustatytą etano formulę galima pavaizduoti taip: $H_3C–CH_3$. Joje matyti, kad kairėje esantis anglies



atomas susijungęs su trimis vandenilio atomais ir dešiniau esančiu anglies atomu. Analogiškai dešinėje esantis anglies atomas susijungęs su kitais trimis vandenilio atomais ir kairėje esančiu anglies atomu.

Tai yra sutrumpintoji struktūrinė formulė. Pilnąja struktūrine formule vaizduojama, kaip kiekvienas atomas sujungtas su kitu:



Tačiau šios formulės nerodo, kaip atomai išsidėstę erdvėje iš tikrųjų. Tik struktūrinė formulė vaizduoja erdvinę molekulę piešinio plokštumoje. Erdvinė formulė rodo, kaip atomai išsidėstę erdvėje pažymint valentinius ir dvisienius kampus. Reikia atkreipti dėmesį į tai, kad galimas laisvasis atomų sukimasis apie viengubuosius ryšius. 6.1 paveiksle pavaizduota etano molekulės erdvinė struktūra.

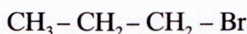
Atomai gali suktis apie kiekvieną viengubąjį ryšį, todėl skirtingai pavaizduotos formulės rodo vieną ir tą pačią molekulę.

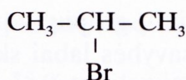
Laikinosios struktūros, susidariusios dėl sukimosi apie viengubuosius ryšius, vadinamos *konformăcijomis*.

Taigi angliavandenilių konformacijų gali būti be galo daug, tačiau atskirai jų negalima išskirti, nes jos nuolat kinta. Kitaip yra su gamtinių junginių konformacijomis. Pavyzdžiui, šildant tirpius vandenyje baltymus jų konformacijos taip pasikeičia, kad baltymas tampa netirpiu, denatūruoja. Šį cheminį bandymą jūs atliekate namie virdami kiaušinį – tirpus kiaušinio baltymas nuo šilumos dėl atomų sukimosi apie viengubuosius cheminius ryšius denatūruoja, išverda.

Kaip matyti iš ankstesnių pavyzdžių, ta pati molekulė gali būti pavaizduota skirtingai. Beje, konkrečią molekulinę formulę atitinka skirtingos struktūrinės formulės. Pavyzdžiui:

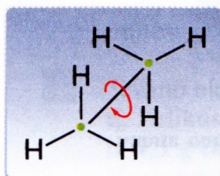
Molekulinė formulė C_3H_7Br





1-brompropanas 2-brompropanas

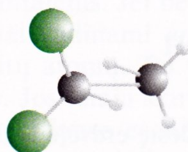
Skirtingos struktūrinės formulės vaizduoja molekules, kurios negali būti sutapdintos (t. y. jų sudėtis yra tokia pat, bet struktūra skiriasi). Jų struktūra skirtinga. Šios dvi molekulės vadinamos izomerais. Izomerai yra vienodos molekulinės formulės junginiai, besiskiriantys atomų jungimosi tvarka.



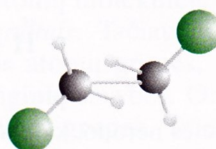
6.1 pav. Etano molekulės erdvinė struktūra. Atomai sukasi apie viengubąjį ryšį.

***Izomèrai* yra molekulės, kurių molekulinė formulė vienoda, tačiau skiriasi struktūrinės formulės.**

Pavyzdžiui, junginį, kurio molekulinė formulė $C_2H_4Cl_2$, galima pavaizduoti keliomis formulėmis. Jose atomai bus susijungę skirtingai:



1,1-dichloretanas



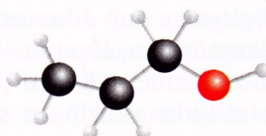
1,2-dichloretanas

Jie skiriasi chloro atomų padėtimi molekulėje. Vienu atveju chloro atomai yra prisijungę prie to paties, kitu – prie skirtingų anglies atomų. Tokie izomerai vadinami *padėtiẽs izomèrais*.

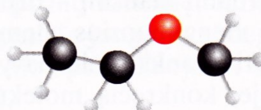
Prisiminkite, kad atomai gali laisvai suktis apie cheminį ryšį C–C. Todėl 1,2-dichloretano izomerą galima skirtingai pavaizduoti erdvėje, nors tai bus ta pati molekulė (6.2 pav.).

Kitoje molekulėje – C_3H_8O – atomus galima išdėstyti taip, kad deguonies atomas būtų skirtingai susijungęs su anglies atomais: $CH_3CH_2CH_2OH$ ir $CH_3OCH_2CH_3$

Pirmoji iš šių formulių atitinka alkoholio, turinčio –OH grupę, formulę, kita – eterio formulę, kurioje deguonies atomas yra tarp dviejų anglies atomų:



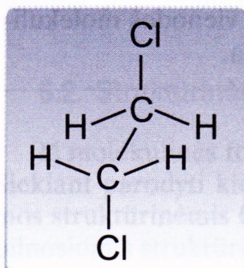
Propanolis

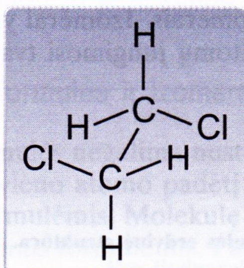


Metoksietanas (metiletileteris)

Tai yra funkcinių grupių izomerijos pavyzdys, tokių junginių savybės skirtingos – alkoholių savybės labai skiriasi nuo eterių.

Taigi izomerai turi tą patį ir tokių pat atomų skaičių, tik skiriasi atomų jungimosi tvarka.



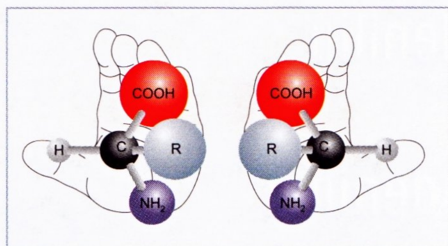


6.2 pav. 1,2-dichloretano atomų išsidėstymas erdvėje.

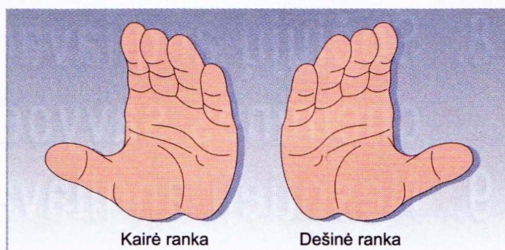


Ypatingas izomerijos atvejis yra toks, kai atomų jungimosi tvarka molekulėje yra tokia pat, tačiau erdvinės molekulės veidrodinis atspindys nesutampa su jos atvaizdu. Tokios molekulės vadinamos *chirãlinėmis*. Dauguma gamtoje esančių ir gyvuosius organizmus sudarančių molekulių yra chiralinės. Atkreipkite dėmesį į tai, kad svarbiausios biomolekulės – baltymai, sudaryti iš aminorūgščių, nukleorūgštys, angliavandeniai (cukrus, krakmolas ir kt.) yra chiralinės molekulės, ir tik vienas iš dviejų veidrodinių atvaizdų sudaro šiuos gamtinius junginius. Kitas izomeras gali būti gaunamas dirbtiniu būdu.

Molekulės chirališkumą lemia joje esantys anglies atomai, sujungti su **keturiais** skirtingais pakaitais (keturiais skirtingais atomais arba jų grupėmis). Tokie junginiai erdvėje gali išsidėstyti dvejopai. Jie yra vienas kito nesutapdinami veidrodiniai atspindžiai. Anglies atomas, susijungęs keturiais skirtingais pakaitais, vadinamas *chirãliniu*, o tokios molekulės vadinamos *chirãlinėmis* (nuo gr. žodžio χείρ – ranka) (6.3 pav.). Jei bent du pakaitai vienodi, tai tokias molekules galima sutapdinti erdvėje, jos nėra chiralinės. Chirališkumas pasireiškia ir kai kuriuose gyvuose ir negyvuose objektuose. Kairė ir dešinė ranka yra paprasčiausias nesutapdinamo veidrodinio atspindžio pavyzdys (6.4 pav.).



6.3 pav. Chiralinė molekulė (aminorūgštis).



6.4 pav. Abi rankos nėra sutapdinamos.

Junginiai, kurie yra vienas kito nesutapdinami veidrodiniai atspindžiai, vadinami *enantiomèrais*. Apie tokius junginius, jų savybes ir svarbą chemijai bus kalbama kituose skyriuose.

?

1 Angliavandenilio empirinė formulė CH_2, jo santykinė molekulinė masė 56. Kokia jo molekulinė formulė?

2 Angliavandenilyje yra 82,75 % anglies ir 17,25 % vandenilio. Jo santykinė molekulinė masė 58. Nustatykite jo formules – empirinę ir molekulinę. Pavaizduokite šios molekulės struktūrinius izomerus ir parašykite jų pavadinimus.

3 Dažnai struktūrinėse formulėse ryšys tarp anglies atomų žymimas tik brūkšneliu nenurodant nei anglies, nei vandenilio atomų. Žymimi tik kiti atomai, jeigu jie yra molekulėje. Tokios formulės vadinamos skeletinėmis. Iš žemiau pateiktų skeletinių formulių užrašykite šių junginių pilnas struktūrines formules:



4 Teismo ekspertas (chemikas) turėjo išanalizuoti nusikaltimo vietoje rastą skystį. Atlikus analizę nustatyta, kad junginyje yra 6,0 g anglies, 1,5 g vandenilio ir 4,0 g deguonies. Skysčio santykinė molekulinė masė 46.
Nustatykite: a) skysčio empirinę formulę; b) jo molekulinę formulę. Pavaizduokite du galimus izomerus.

II SKYRIUS

ANGLIAVANDENILIAI



7. ALKANAI

7.1. Sočiųjų angliavandenilių sandara

Angliavandeniliai yra junginiai, sudaryti tik iš anglies ir vandenilio. Šiame skyrelyje nagrinėsime tik tuos angliavandenilius, kurių anglies atomai sujungti viengubaisiais ryšiais, o grandinė yra atvira.

Angliavandeniliai, kurių anglies atomai yra sujungti viengubaisiais ryšiais atvira grandine, vadinami *sočiaĩsiais angliavandenìliais* arba *alkãnais*.

Bendroji alkanų formulė yra C_nH_{2n+2}.

Tarp visų atomų alkanų molekulėse yra tik σ-ryšiai. X klasėje jau nagrinėjome sočiuosius angliavandenilius.

Alkanai sudaro *homològinę eĩlę*, kurios nariai skiriasi vienas nuo kito tik $-CH_2-$ fragmentais. 7.1 lentelėje pavaizduota alkanų homologinė eilė.

7.1 lentelė

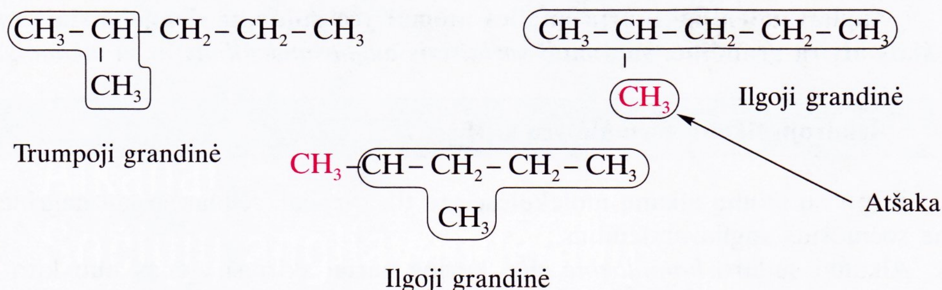
Sočiųjų angliavandenilių homologinė eilė

Angliavandenilio pavadinimas	Pavadinimo šaknis	Priesaga	Molekulinė formulė	Izomerų skaičius
Metanas	met-	-an-	CH_4	1
Etanas	et-	-an-	C_2H_6	1
Propanas	prop-	-an-	C_3H_8	1
Butanas	but-	-an-	C_4H_{10}	2
Pentanas	pent-	-an-	C_5H_{12}	3
Heksanas	heks-	-an-	C_6H_{14}	5
Heptanas	hept-	-an-	C_7H_{16}	9
Oktanas	okt-	-an-	C_8H_{18}	18
Nonanas	non-	-an-	C_9H_{20}	35
Dekanas	dek-	-an-	$C_{10}H_{22}$	75

Atkreipkite dėmesį, kad angliavandenilio pavadinimo šaknis, pradedant pentanu, sutampa su graikiško skaitvardžio šaknimi (penta-, heksa- ir t. t.). Priesaga -an- reiškia, kad angliavandenilis yra sotusis.

Ilgėjant anglies atomų grandinei didėja izomerų skaičius (žr. 7.1 lentelę). Taip yra dėl to, kad susidaro daugiau susijungimo galimybių. Šie izomerai turi skirtingus pavadinimus, iš kurių galima spręsti apie jų sandarą. Panagrinėkime, kaip sudaromi alkanų pavadinimai.

1. Pirmiausia nustatoma ilgiausia anglies atomų grandinė:

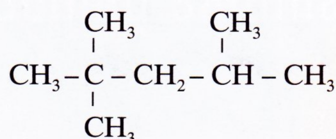


2. Nustatoma atšaka arba atšakos, prijungtos prie ilgiausios grandinės (pažymėta raudona spalva). Atšakos pavadinimas sudaromas iš alkano pavadinimo priesagą -an- pakeičiant priesaga -il-. Pavyzdžiui, metan- → metil- (CH_3–), etan- → etil- (CH_3–CH_2–).

3. Ilgiausioji grandinė sunumeruojama. Numeruoti pradedama nuo to galo, kur atšaka yra arčiausiai. Jei yra kelios atšakos, skaičiuojama, kad numerių suma būtų mažiausia.

4. Sudarant pavadinimą nurodomas ilgiausioje grandinėje esantis anglies atomo numeris, prie kurio yra prijungta atšaka. Jei yra kelios atšakos, nurodomi keli numeriai. Kelios vienodos atšakos nurodomos su priesaga -di-, -tri- ir pan. Atšakos pavadinime išdėstomos pagal abėcėlę (etil- prieš metil-). Galiausiai parašomas ilgiausios grandinės angliavandenilio pavadinimas.

Anksčiau pavaizduotu atveju junginio pavadinimas yra 2-metilpentanas (heksano izomeras). Oktano izomeras yra 2,2,4-trimetilpentanas (izooktanas). Jo formulė:



Sotieji angliavandeniliai yra dujos (metanas, etanas, propanas ir butanas), skysčiai (pradedant pentanu) arba kietosios medžiagos. Apie šias alkanų savybes kalbėjome X klasėje.



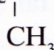


1 11 anglies atomų turintis sotusis angliavandenilis vadinamas undekanu, 12 – dodekanu, 13 – tridekanu, 14 – tetradekanu ir t. t. Parašykite šių angliavandenilių molekulines formules.
Parašykite junginio, turinčio 19 anglies atomų, pavadinimą ir molekulinę formulę.

2 Parašykite šių junginių sutrumpintąsias struktūrines formules:
a) 2-metilpentanas; b) 3-etilheptanas; c) 2,2-dimetilbutanas.

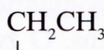
3 Parašykite šių pavaizduotų junginių pavadinimus:

a) $CH_3CH_2CHCH_2CH_3$;
$\qquad\qquad | $
$\qquad\quad CH_3$



b) $(CH_3)_3CCH_2CH_3$;

$\qquad\qquad\quad CH_2CH_3$
$\qquad\qquad\qquad |$



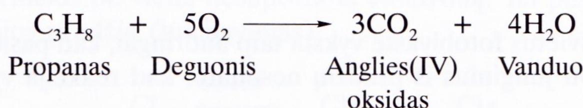
c) $CH_3CH_2CHCHCH_3$;
$\qquad\qquad |$
$\qquad\quad CH_2CH_3$





8. SOČIŲJŲ ANGLIAVANDENILIŲ CHEMINĖS SAVYBĖS

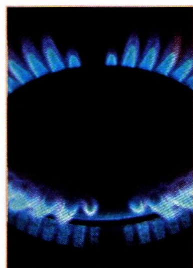
Sotieji angliavandeniliai yra chemiškai neaktyvūs junginiai. Jie yra degūs, reakcijos metu susidaro anglies(IV) oksidas ir vanduo.



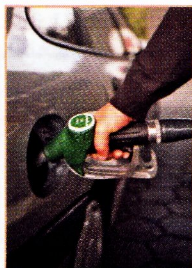
$$C_3H_8 + 5O_2 \longrightarrow 3CO_2 + 4H_2O$$

Propanas Deguonis Anglies(IV) oksidas Vanduo

Dėl šios savo savybės alkanai naudojami kaip kuras įvairiais tikslais (8.1 pav.).



Dujos



Benzinas



Žibalas



Mazutas



Parafinas

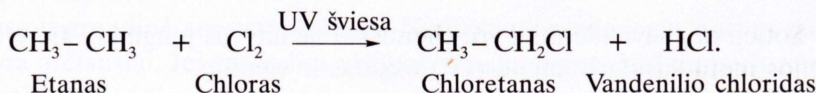
8.1 pav. Alkanų naudojimas kurui.

Degimas taip pat priklauso nuo deguonies kiekio. Pavyzdžiui, gamtinės dujos, kurias sudaro daugiausia metanas, dega bespalve liepsna. Suskystintų dujų mišiniui (propanui ir butanui) reikia daugiau deguonies. Dujų ir oro mišinys yra labai pavojingas, nuo menkiausios kibirkštėlės gali sprogti. Stebėkite mokytojo demonstruojamą bandymą (demonstruotojas turi būti su apsauginiais akiniais). Į dėžutę nuo konservų, kurios dugne yra padaryta degtuko dydžio skylutė, įleidžiama metano (gauto laboratoriniu būdu arba iš dujotiekio). Dėžutė stovi ant stalo krašto. Skylutė turi būti užlipdyta šlapiu popierėliu. Po kurio laiko, prileidus dujų, dėžutė pastumiama nuo stalo krašto vidurio link, ir degančia skalele nubraukiamas popierėlis. Pasigirsta kurtinantis sprogimas. Tai sprogo dujų ir oro mišinys (8.2 pav.).

Štai kodėl ypač svarbu laiku pajusti dujų nutekėjimą ir jį sustabdyti. Tam į dujas pridedama nemaloniai kvepiančios medžiagos etantiolio C_2H_5SH. Degimo metu dujos sudega iki anglies(IV) oksido ir vandens. O žvakėje esantys angliavandeniliai C_{20} (ir ilgesni) nesudega visiškai – išskiria daug suodžių.

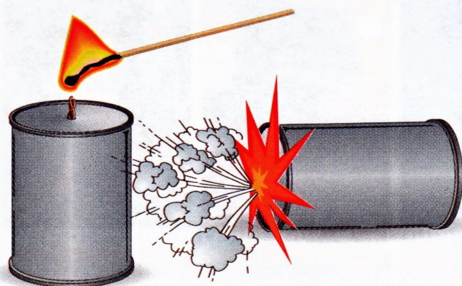
Atlikite bandymą. Virš degančios žvakės palaikykite šaltą stiklinę. Ant jos dugno susirinks daug suodžių. Apie tai esame kalbėję X klasėje.

Tik ypatingomis sąlygomis galima atlikti kitas alkanų chemines reakcijas. Viena jų – *radikãlinė pakaitũ reãkcija*. Tokia reakcija vyksta, kai alkanai reaguoja su chloru apšvietus ultravioletine lempa. Reakcijos metu vienas iš angliavandenilio vandenilio atomų yra pakeičiamas halogeno atomu; kaip pašalinis produktas susidaro vandenilio chloridas. Reakcijos lygtis:

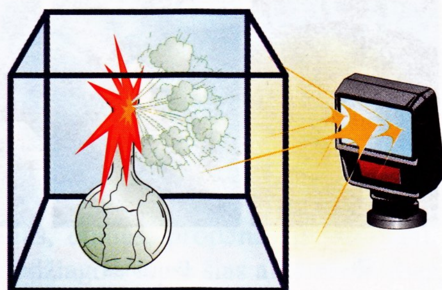


$$\underset{\text{Etanas}}{CH_3-CH_3} + \underset{\text{Chloras}}{Cl_2} \xrightarrow{\text{UV šviesa}} \underset{\text{Chloretanas}}{CH_3-CH_2Cl} + \underset{\text{Vandenilio chloridas}}{HCl.}$$

Ši reakcija apšvietus fotoblykste vyksta taip audringai, kad pasibaigia sprogimu, nors sumaišius abu junginius iš pradžių nesimato, kad reakcija vyksta (8.3 pav.).

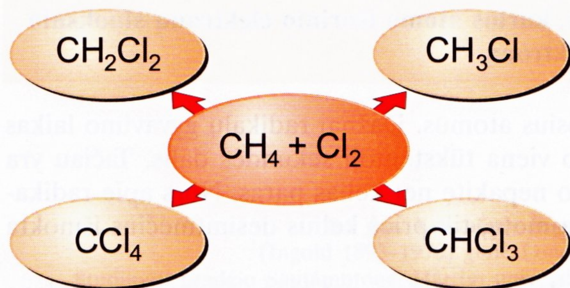


8.2 pav. Metano sprogimas.



8.3 pav. Alkanų reakcija su chloru.





8.4 pav. Metano reakcija su chloru.

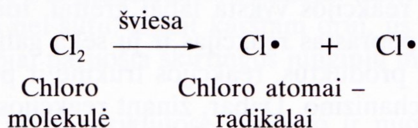
Tokios reakcijos vadinamos grandininėmis: jos prasideda *inicijãvimu* (reakcijos sužadinimu), tada reakcija vyksta toliau, kol nutrūksta. Metano reakcija su chloru gali pasibaigti susidarius įvairiausiems junginiams (8.4 pav.).

Dar audringiau vyksta reakcija su fluoru, kurios metu fluoru pakeičiami visi vandenilio atomai; susidaro vandenilio fluoridas (šią reakciją pabandykite parašyti patys).

Norint išsiaiškinti, kaip vyksta ši reakcija, svarbu žinoti jos mechanizmą. Organinės reakcijos kitaip nei joninės vyksta ne iškart, o atskiromis paprastomis reakcijomis – *pakópomis*, kurios ir sudaro reakcijos mechanizmą.

***Reãkcijos mechanìzmas* yra paprastų vykstančių reakcijų visuma.**

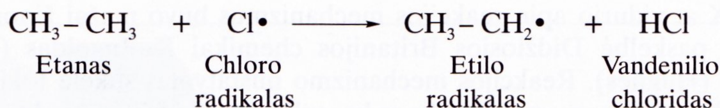
Veikiama šviesos chloro molekulės elektronų pora pasidalija, molekulė suskyla į atomus, turinčius po vieną nesuporuotą elektroną. Tai pirmoji šios reakcijos pakopa, reakcijos pradžia (inicijavimas).



$$Cl_2 \xrightarrow{\text{šviesa}} Cl\bullet + Cl\bullet$$

Chloro molekulė — Chloro atomai – radikalai

Chloro atomas turi nesuporuotą elektroną ir yra labai aktyvi dalelė, gyvuojanti tik tūkstantąją sekundės dalį. Ji nepaprastai smarkiai atakuoja alkano etano molekulę.



$$CH_3-CH_3 + Cl\bullet \longrightarrow CH_3-CH_2\bullet + HCl$$

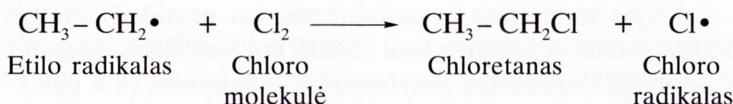
Etanas — Chloro radikalas — Etilo radikalas — Vandenilio chloridas

Kaip matyti iš schemos, reakcijos metu chloro radikalas atplėšia vandenilio atomą, ir susidaro aktyvi angliavandenilio dalelė – radikalas, turinti nesuporuotąjį elektroną (panašiai kaip laisvasis chloro atomas, kuris taip pat turi nesuporuotąjį elektroną).

Radikālais **vadinamos dalelės, kurios atomo išorinio elektronų sluoksnio orbitalėje turi nesuporuotąjį elektroną.**

Tuo radikalai panašūs į laisvuosius atomus. Dažnai radikalų gyvavimo laikas yra labai trumpas, ne ilgesnis kaip viena tūkstantoji sekundės dalis. Tačiau yra gauta tokių radikalų, kurie išsilaiko nepakitę net kelias paras. Nors apie radikalus chemikai skelbė jau prieš šimtą metų, tik prieš kelius dešimtmečius išmokta juos nustatyti fizikiniais tyrimais.

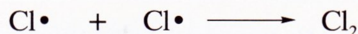
Etilo radikalas yra labai aktyvi dalelė, kuri tuoj pat reaguoja su nauju chloro atomu.

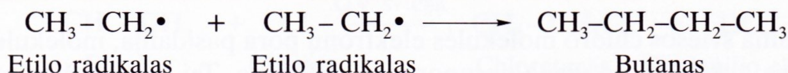


Reakcijos metu susidaro vis naujų chloro radikalų, kurie atakuoja naujas etano molekules. Galų gale reakcija vyksta taip greitai ir audringai, kad baigiasi sprogimu. Tokio tipo reakcijos vadinamos *grandininėmis*.

Reakcija baigiasi, kai nebelieka laisvųjų radikalų. Dažniausiai jie jungiasi tarpusavyje.







Bet kokią cheminę reakciją galima pavaizduoti paprastomis, elementariomis reakcijomis. Radikalinės reakcijos vyksta labai greitai, todėl jas sunku stebėti. Tačiau tik žinodami šias paprastas reakcijas ir jų seką galime nustatyti reakcijų vyksmo kryptis, numatyti produktus, reakcijos trukmę ir pan. Tokią informaciją gauname iš reakcijos mechanizmo. Dabar, žinant reakcijos mechanizmą, galima numatyti, kaip vyks reakcija, tinkamai parinkti reakcijos sąlygas. Išsiaiškinus reakcijos mechanizmus buvo atrasta daug cheminių reakcijų, kurios vyksta gyvuosiuose organizmuose. Tai padeda tinkamai parinkti vaistus, išsiaiškinti ligos priežastis.

Iki XX a. vidurio apie reakcijos mechanizmus buvo mažai žinoma. Pirmieji apie juos paskelbė Didžiosios Britanijos chemikai K. Ingoldas (8.5 pav.) ir L. Hjùzas (Hughes). Reakcijos mechanizmo nustatymas sukėlė tokį didžiulį organinės chemijos perversmą, koks vyko sukūrus organinių struktūros junginių teoriją.

Degant šakotosios struktūros angliavandeniliams susidaro patvaresnės tarpinės dalelės. Jos tarsi ilgiau gyvuoja. Ypač tai svarbu vidaus degimo varikliams: kuo ilgiau gyvuoja susidariusi dalelė, tuo stipriau degimo kameroje galima suspausti mišinį, sudarytą iš oro ir benzino garų. O kuo didesnis suspaudimo laips-



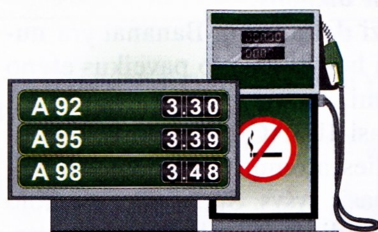


8.5 pav. Kristoferis Ìngoldas (Ingold 1893–1970) gimė Londone. Studijuoti pradėjo Sautámptone, Hártlio universitete. 1930 m. K. Ingoldas tapo Londono universiteto profesoriumi. Jis sukūrė naują chemijos šaką – fizikinę organinę chemiją. Įvertindama jo didelius nuopelnus mokslui Didžiosios Britanijos karalienė suteikė jam lordo titulą.

nis, tuo bus didesnis sukinio momentas, t. y. didesnė variklio galia. Benzinas įvertinamas oktaniniu skaičiumi (8.6 pav.) etalonais laikant heptaną ir izooktaną: 2,2,4-trimetilpentano (izooktano) oktaninis skaičius lygus 100, o linijinės struktūros heptano – 0. Kitaip tariant, naudodami 95 oktaninio skaičiaus benziną tarsi pilame mišinį, sudarytą iš 95 dalių izooktano ir 5 dalių heptano.

Benzino frakcija, gauta iš naftos, susideda daugiausia iš tiesios grandinės alkanų, kurių oktaninis skaičius nedidelis (apie 70). Kiekvienam varikliui svarbu naudoti tam tikro oktaninio skaičiaus benziną (8.6 pav.), nurodytą automobilio dokumentuose, kitaip nebus galima tinkamai sureguliuoti degimo. Kai kada oktaniniam skaičiui padidinti pridedama įvairių priedų, tačiau kai kurie teršia aplinką (ypač švino junginiai; jie mūsų šalyje uždrausti). Todėl į benziną, siekiant padidinti oktaninį skaičių, pridedama šakotųjų alkanų ir aromatinių angliavandenilių (žr. 11 sk.), kurie nekenksmingi aplinkai. Automobilio variklis gerai dirbs, jei benzino ir oro mišinys bus sumaišomas reikiamu santykiu. Tačiau šaltu oru benzinas garuoja mažiau nei šiltu. Esant karštam orui, jis gali garuoti per smarkiai. Todėl degalų gamintojai paruošia skirtingus junginių mišinius įvairiems metų laikams.

Benzino degimo metu varikliuose susidaro ir nuodingo anglies monoksido CO. Jo kiekį, išmetamą automobilių, galima sumažinti naudojant katalizatorius dujų išmetimo sistemai. Iš vidaus degimo variklio išmetamos dujos praeina pro išmetimo vamzdelyje įtaisytą korėtą katalizatorių, pagamintą iš brangiųjų metalų.



8.6 pav. Degalinėse galima įsigyti įvairaus oktaninio skaičiaus benzino.



1 Parašykite degimo reakcijos lygtį, kai deginami šie angliavandeniliai (naudokitės šių junginių molekulinėmis formulėmis):
a) heptanas; b) dekanas;
c) 2-metilbutanas; d) 2,2,4-trimetilpentanas.

2 Pagal sutrumpintas struktūrines formules parašykite reakcijos lygtį, kai chloras pakeičia vieną iš šių alkanų vandenilio atomą:
a) heksano; b) 3-metilheptano; c) propano.
Pastaba: visais atvejais susidaro labiausiai šakotas izomeras.

3 Apskaičiuokite, kokiu tūriu reikia sumaišyti 2,24 l propano dujas su oru (n. s.), kad mišinys visiškai sudegtų (laikykite, kad ore yra 20 % deguonies pagal tūrį).

4 Kokia masė suodžių gali susidaryti iš 1 g žvakės, jei suodžiais virsta 20 % žvakės masės. Laikykite, kad žvakė – tai dodekano ($C_{20}H_{42}$) izomerų mišinys.

5 Pavaizduokite izooktano patvariausio radikalo sutrumpintąją struktūrinę formulę.



9. NESOTIEJI ANGLIAVANDENILIAI

Nesočiaĩsiais angliavandenìliais vadinami tokie angliavandeniliai, kurie tarp anglies atomų turi dvigubųjų ar trigubųjų ryšių (9.1 lentelė).

9.1 lentelė

Nesočiųjų angliavandenilių sandara

Angliavandenilis	Funkcinė grupė	Priesaga	Formulė	Pavadinimas
Alkenas	>C=C<	-en-	$CH_2=CH_2$	Etenas
Alkinas	–C≡C–	-in-	$CH\equiv CH$	Etinas
Alkadienas	–C=C=C–	-dien-	$CH_2=C=CH_2$	Propadienas

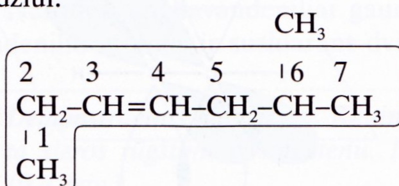
Nesotieji angliavandeniliai vadinami *alkènais* ir *alkìnais*.

Valgant bananus reikia žinoti, kad jie yra švieži dėl alkenų. Bananai yra nuskinami neprinokę ir tada išvežiojami. Juos galima laikyti ilgai, o paveikus eteno dujomis pagreitėja nokimas, ir tada jie parduodami.

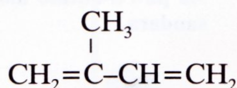
Sudarant šių junginių pavadinimus naudojamasi IUPAC taisyklėmis. Čia ilgiausioji grandinė, turinti dvigubąjį ryšį tarp anglies atomų, pradedama numeruoti nuo to galo, prie kurio arčiausiai yra dvigubasis ryšys. Sudarant nesočiojo angliavandenilio pavadinimą nurodoma šoninė grandinė, dvigubojo ryšio vieta,

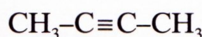


o vietoj priesagos „-an-“ rašoma atitinkamai „-en-“ arba „-in-“ (žr. 9.1 lentelę). Alkadienams nurodomi anglies atomai, kurie yra sujungti dvigubuoju ryšiu, pavyzdžiui:



6-metil-3-heptenas





2-metil-1,3-butadienas 2-butinas

Bendroji alkenų formulė yra C_nH_{2n}, o alkinų – C_nH_{2n-2}.

Šie nesotieji angliavandeniliai sudaro homologinę eilę, kurios nariai skiriasi tik viena $-CH_2$ grupe. Kadangi dvigubojo arba trigubojo ryšio vieta anglies atomų grandinėje gali keistis, ilgėjant grandinei daugėja alkenų ir alkinų izomerų. Tą pastebėsite išnagrinėję 9.2 lentelę ir palyginę izomerų skaičių su 7.1 lentelės duomenimis.

9.2 lentelė

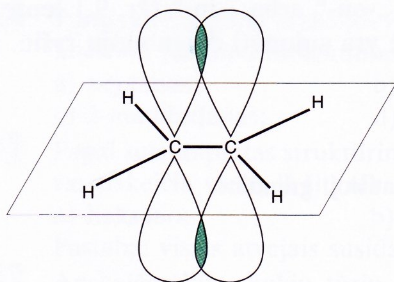
Alkenų homologinė eilė

Angliavandenilio pavadinimas	Molekulinė formulė	Struktūrinių izomerų skaičius
Etenas	C_2H_4	1
Propenas	C_3H_6	1
Butenas	C_4H_8	3
Pentenas	C_5H_{10}	5
Heksenas	C_6H_{12}	13

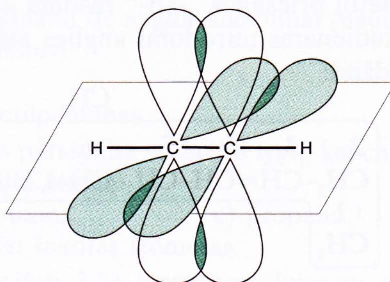
Dvigubasis ryšys C=C yra vienoje plokštumoje. Tai susiję su orbitalių išsidėstymu erdvėje (9.1 pav.).

Trigubasis ryšys C≡C dėl anglies atomo *p* orbitalių yra išsidėstęs ant vienos linijos (9.2 pav.).

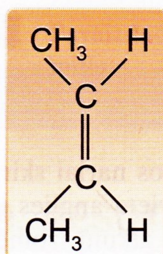
Pakaitai negali laisvai suktis apie dvigubąjį ryšį. 2-buteno molekulėje prie dvigubuoju ryšiu sujungtų anglies atomų prijungtos dvi $-CH_3$ grupės. Vadinasi,

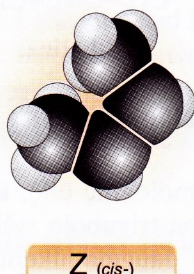


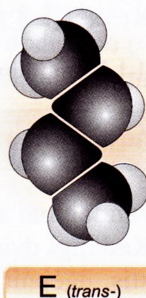
9.1 pav. Eteno molekulės elektroninė sandara.

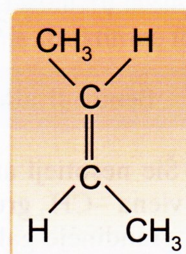


9.2 pav. 2-butino molekulės elektroninė sandara.









9.3 pav. 2-buteno molekulės izomerai ir jų fizikinės savybės.

galimi du izomerai: kai metilgrupės yra toje pačioje dvigubojo ryšio pusėje arba kai skirtingose pusėse (9.3 pav.). Šių junginių savybės yra labai skirtingos. Ši izomerijos rūšis vadinama *erdvinè izomèrija*.

Erdvinių izomerų pavadinimai sudaromi pagal tam tikrą sistemą. Jei du vyriausieji pakaitai yra toje pačioje dvigubojo ryšio pusėje, tokie izomerai vadinami Z (nuo vok. *zusammen* – kartu), o priešingose – E (vok. *entgegen* – atskirai). Pakaito *vyresniškùmas* nustatomas pagal elemento eilės numerį periodinėje lentelėje, pavyzdžiui: pakaitas CH_3 vyresnis už H, o Cl ar Br – už CH_3. Anksčiau Z izomerai vadinti *cis*-izomerais, o E izomerai – *trans*-izomerais.

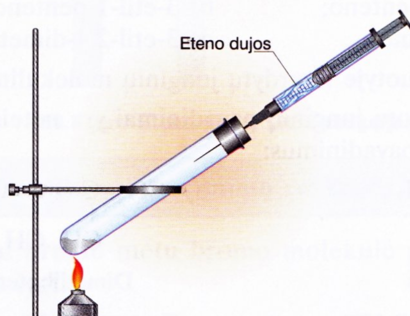
Norint nustatyti angliavandenilių izomerų skaičių rekomenduojama laikytis tam tikros sekos. Pirmiausia nustatoma bendroji angliavandenilio formulė, t. y. ar šis angliavandenilis yra alkanas, alkenas ar alkinas. (*Pastaba*: alkenų molekulinę formulę atitinka ir cikloalkanai.) Vėliau parašoma ilgiausioji anglies atomų grandinė. Jei molekulėje yra dvigubasis ar trigubasis cheminis ryšys, tada nustatomos tos grandinės vietos, kuriose anglies atomai gali būti sujungti tokiais ryšiais. Tada ilgiausioji grandinė sutrumpinama vienu anglies atomu, o gauta metilgrupė prijungiama tose grandinės vietose, kad susidarytų skirtingi izomerai (išskyrus galinius grandinės anglies atomus). Vėl šioje grandinėje nustatomi tie anglies atomai, kurie gali būti sujungti dvigubaisiais ir trigubaisiais cheminiais ryšiais. Parašomi visi galimi variantai. Tada ilgiausioji grandinė trumpinama dviem anglies atomais. Likusi dalis analizuojama tuo pačiu principu. Iš atskiros dalies galima gauti arba vieną etilgrupę, arba dvi metilgrupes, kurios gali būti prijungtos prie vieno ir to paties



arba skirtingų anglies atomų. Šie veiksmai kartojami, kol nebus galima gauti naujų įmanomų variantų.

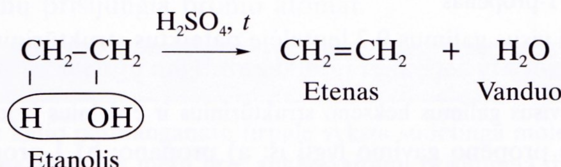
Nesotieji angliavandeniliai gaunami iš įvairių junginių atskeliant grupes ar vandenilio atomus ir susidarant dvigubajam ryšiui C=C ar trigubajam C≡C.

Demonstracinis bandymas. *Kaitinamas etanolis (etilo alkoholis) su koncentruota sieros rūgštimi virsta etenu. Eteno dujos surenkamos į medicininį švirkštą (9.4 pav.).*



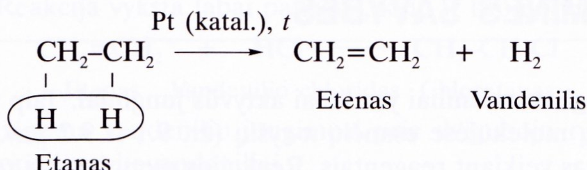
9.4 pav. Eteno gavimas iš etanolio.

Šios reakcijos lygtis:

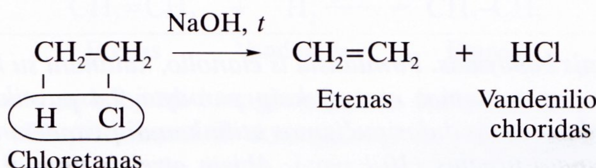


$$CH_2(H)\text{–}CH_2(OH) \xrightarrow{H_2SO_4,\ t} CH_2{=}CH_2 + H_2O$$

Reakcijos metu iš etanolio molekulės atskyla vandens molekulė, susidaro dvigubasis ryšys, gaunamas etenas. Analogiškai iš etano su katalizatoriais (platina) galima atskelti vandenilį, o iš chloretano su natrio hidroksidu kaitinant atskeliamas vandenilio chloridas. Visais šiais atvejais susidaro etenas. Reakcijų pavyzdžiai:



$$CH_2(H)\text{–}CH_2(H) \xrightarrow{Pt\ (katal.),\ t} CH_2{=}CH_2 + H_2$$



$$CH_2(H)\text{–}CH_2(Cl) \xrightarrow{NaOH,\ t} CH_2{=}CH_2 + HCl$$



1 Parašykite šių junginių pavadinimus:

a) $CH_3CH=CHCH_2CH_3$;

b) $CH_2=CHCHCH_2CH_3$;
$\quad\quad\quad\quad |$
$\quad\quad\quad CH_2CH_3$

c) $CH_3C=CCH(CH_3)_2$;

2 Parašykite šių junginių sutrumpintąsias struktūrines formules:

a) 2,4-dimetil-2-penteno; b) 3-etil-1-penteno;
c) 4-metil-2-heksino; d) 3-etil-2,4-dimetil-2-hekseno.

3 Užrašykite 2 užduotyje išvardytų junginių molekulines formules.

4 Žemiau pavaizduotų junginių pavadinimai yra neteisingi. Užrašykite teisingus šių junginių pavadinimus:

a) $CH=CH_2-CH_3$
$|$
CH_3

1-metilpropenas

b) $CH_3-C=C-CH_3$
$\quad\quad | \quad |$
$\quad CH_3\ CH_3$

Dimetilbutenas

c) $CH_3-CH_2-C=CH_2$
$\quad\quad\quad\quad |$
$\quad\quad\quad CH_3$

2-etil-1-propenas

d) $CH_3-CH_2-C\equiv CH$

3-butinas

5 Parašykite visus galimus 9.2 lentelėje pateiktus struktūrinius penteno izomerus.

6 Parašykite visus galimus hekseno struktūrinius ir erdvinius izomerus.

7 Parašykite propeno gavimo lygtį iš: a) propano; b) 1-propanolio.



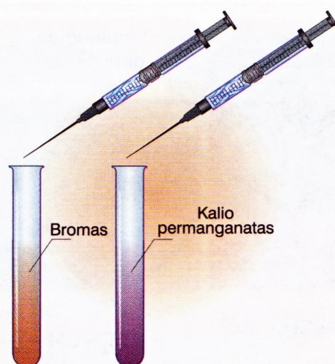
10. NESOČIŲJŲ ANGLIAVANDENILIŲ CHEMINĖS SAVYBĖS

Nesotieji angliavandeniliai yra labai aktyvūs junginiai. Taip yra dėl nesočiųjų angliavandenilių molekulėse esančių π-ryšių (žr. 9.1 ir 9.2 pav.). Būtent π-ryšys lengvai išardomas veikiant reagentais. Reakcijos metu įvairūs reagentai prisijungia prie dvigubojo ryšio C=C ar trigubojo C≡C.



Demonstracinis bandymas. *Pirmiausia iš etanolio, kaitinant su koncentruota sieros rūgštimi, pagaminamas etenas, kaip parodyta 9.4 paveiksle. Į medicininį švirkštą surinktos eteno dujos pučiamos atitinkamai į vandeninius bromo ir kalio permanganato tirpalus (10.1 pav.). Abiem atvejais tirpalai išblunka.*

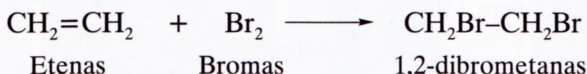




10.1 pav. Eteno atpažinimo reakcijos.

Šios reakcijos yra alkenų atpažinimo reakcijos.

Eteno reakcijos su bromu metu bromo molekulė prisijungia prie dvigubojo ryšio C=C. Reakcijos lygtis:



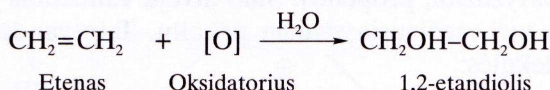
$$CH_2{=}CH_2 + Br_2 \longrightarrow CH_2Br{-}CH_2Br$$

Etenas Bromas 1,2-dibrometanas

Kaip matyti iš lygties, vienas ryšys iš dvigubojo ryšio C=C (π-ryšys) suyra, prie anglies atomų prisijungia bromo atomai.

Svarbiausios nesočiųjų angliavandenilių reakcijos yra jungimosi reakcijos.

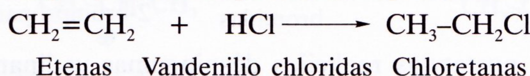
Vandeniniame kalio permanganato tirpale vyksta sudėtinga molekulės su dvigubuoju ryšiu oksidacijos reakcija. Jos metu prie anglies atomų prisijungia dvi –OH grupės, susidaro junginys dihidroksilis alkoholis 1,2-etandiolis (etilenglikolis):



$$CH_2{=}CH_2 + [O] \xrightarrow{H_2O} CH_2OH{-}CH_2OH$$

Etenas Oksidatorius 1,2-etandiolis

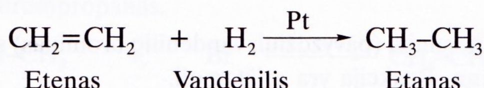
Prie dvigubojo ryšio gali būti prisijungti ir kiti reagentai. Vienas jų – vandenilio chloridas. Reakcija vyksta labai panašiai, kaip ir bromo jungimosi reakcija.



$$CH_2{=}CH_2 + HCl \longrightarrow CH_3{-}CH_2Cl$$

Etenas Vandenilio chloridas Chloretanas

Labai gerai žinoma vandenilio jungimosi prie dvigubojo ryšio reakcija. Jos metu susidaro sotieji angliavandeniliai.



$$CH_2{=}CH_2 + H_2 \xrightarrow{Pt} CH_3{-}CH_3$$

Etenas Vandenilis Etanas

Reakcijos metu naudojami brangūs platinos šeimos elementų katalizatoriai. Ši reakcija gali būti pritaikoma iš skystųjų riebalų (aliejų) gaminant kietuosius riebalus.

Maišeliai, plėvelė	Skaidrios stiklinės	Linoleumas, dirbtina oda	Guma, lateksas
(CH_2-CH_2)	$(-CH(C_6H_5)-CH_2-)_n$	$(-CH_2-CH(Cl)-)_n$	$(-CH_2-C(CH_3)=CH-CH_2-)_n$

10.2 pav. Polimerų pavyzdžiai.

Tačiau pačios svarbiausios yra tos reakcijos, kurių metu nesotieji angliavandeniliai jungiasi vieni su kitais, ir susidaro ilgą grandinę turintys polimerai. Apie juos sužinojote X klasėje (10.2 pav.).

$$CH_2{=}CH_2 + CH_2{=}CH_2 + CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{\text{polimerizacija}} -CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$$

Eteno molekulės — Polieteno $(-CH_2-CH_2-)_n$ fragmentas

Polimerizuojant 1,3-butadieną arba jo darinius susidaro kaučiukas. Likusius po polimerizacijos dvigubuosius ryšius C=C galima polimerizuoti (vulkanizuoti) naudojant sierą. Taip gaminama viena labiausiai žinomų polimerinių medžiagų – guma (10.3 pav.).

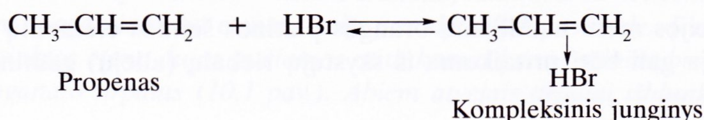
Įdomiai vandenilio halogenidai prijungiami prie alkenų, kurių molekulė nėra simetriška (pavyzdžiui, propeno). Šiuo atveju vandenilis jungiasi prie to anglies atomo, kuris turi mažiausią skaičių pakaitų. Taip vandenilis prijungiamas prie propeno molekulės:

$$CH_3-CH{=}CH_2 + HBr \longrightarrow CH_3-CH(Br)-CH_3$$

Propenas — Vandenilio bromidas — 2-brompropanas

Šis dar XIX a. nustatytas reakcijos dėsningumas vadinamas *Markòvnikovo taisyklè* – (vandenilio jonas jungiasi prie to anglies atomo, kuris yra mažiau šakotas). Tik XX a. pirmojoje pusėje buvo atskleistas jungimosi prie alkenų reakcijų mechanizmas.

Pirmiausia poliniai junginiai (pavyzdžiui, vandenilio bromidas) sudaro nepatvarų kompleksinį junginį su alkenu. Reakcija yra grįžtamoji.



10.3 pav. Gumos gamyba ir dirbiniai.

Netrukus kompleksinis junginys suyra, prie dvigubojo ryšio prisijungia vandenilio jonas H^+, susidaro teigiamąjį krūvį turinti ir tik tūkstantąją sekundės dalį gyvuojanti dalelė (katijonas). Patvariausia yra ta dalelė, kurioje krūvį turi labiausiai šakotas angliavandenilio anglies atomas.

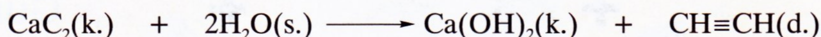
$$\underset{\text{Kompleksinis junginys}}{\underset{\downarrow\,HBr}{CH_3{-}CH{=}CH_2}} \longrightarrow \underset{\text{Katijoninė dalelė}}{CH_3{-}\underset{\oplus}{CH}{-}CH_3} + Br^-$$

$$\underset{\text{Patvaresnė dalelė}}{CH_3{-}\underset{\oplus}{CH}{-}CH_3} \qquad \underset{\text{Mažiau patvari dalelė}}{CH_3{-}CH_2{-}\underset{\oplus}{CH_2}}$$

Reakcija baigiasi, kai prie šios katijoninės dalelės prisijungia bromido liekana iš reakcijos terpės, susidaro 2-brompropanas.

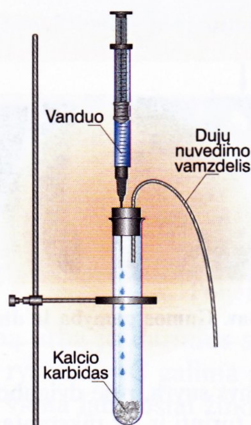
$$\underset{\text{Katijoninė dalelė}}{CH_3{-}\underset{\oplus}{CH}{-}CH_3} + Br^- \longrightarrow \underset{\text{2-brompropanas}}{CH_3{-}\underset{\substack{|\\ Br}}{CH}{-}CH_3}$$

Tiek alkenai, tiek ir alkinai yra degūs junginiai. Tačiau juose anglies masės dalis yra didesnė negu alkanuose. Todėl dujiniai nesotieji angliavandeniliai dega rūkstančia liepsna. To galima išvengti pučiant į liepsną oro arba deguonies. Metalai pjaustomi, suvirinami dažniausiai etinu, kurio degimo temperatūra pučiant deguonies viršija net 3 tūkstančius laipsnių. Etinas gaunamas tam tikrais aparatais iš kalcio karbido – kietos kristalinės medžiagos.



Bandymas. *Į mažytį Kipo aparatą, sukonstruotą iš švirkšto ir užkimšto mėgintuvėlio su vamzdeliu, įdėta kalcio karbido. Užlašinus ant jo kelis lašus vandens išsiskyrusios dujos uždegamos. Matoma rūkstanti liepsna (10.4 pav.).*

$$CaC_2(k.) + 2H_2O(s.) \longrightarrow Ca(OH)_2(k.) + CH{\equiv}CH(d.)$$

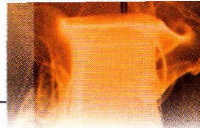


10.4 pav. Etino gavimas laboratorijoje.

1. Parašykite 2-buteno ir bromo reakcijos lygtį.
2. Apskaičiuokite, kiek produkto susidarys, jei propeno dujų perteklius bus pučiamas per 150 g 12,8 % vandenilio jodido tirpalą.
3. Parašykite formulę junginio, kuris susidarytų pučiant vandenilio bromido dujas per tirpalą, kuriame yra ištirpintas 1-butenas.

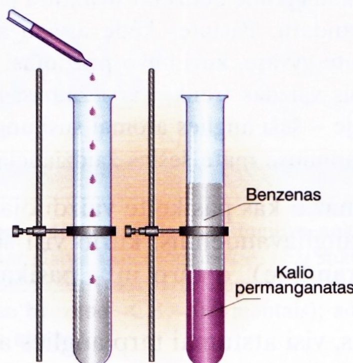
11. AROMATINIŲ JUNGINIŲ SANDARA

XIX a. trečiajame dešimtmetyje buvo sparčiai kaupiami duomenys apie įvairius junginius. Anglų chemikas M. Faradėjus (Faraday) pirmasis išskyrė angliavandenilį benzeną iš banginio taukų juos kaitindamas be oro. Tuo metu iš banginio taukų gautos dujos buvo naudojamos kaip šviečiančiosios dujos. Nustatytas anglies ir vandenilio atomų santykis benzeno molekulėje, kuris lygus 1 : 1. Jo



molekulinė formulė C_6H_6. Dar po devynerių metų vokiečių chemikas E. Mìčerlichas (Mitscherlich) gavo benzeną iš atogrąžų augalo žievės. Tokio junginio fragmentų aptikta ir kituose kvapiuosiuose augaluose, iš jų gautuose eteriniuose aliejuose. Pavadinimą „aromatiniai junginiai“ benzenas ir jo homologai gavo dėl to, kad daugelis šių junginių buvo išskirta iš eterinių aliejų, turinčių labai stiprų kvapą (pavyzdžiui, iš gvazdikėlių, cinamono ir pan.). Pagal savo sudėtį benzenas turėtų būti ypač nesotus junginys. Atrodė keista, kad šis angliavandenilis yra chemiškai neaktyvus (neblukina kalio permanganato vandeninio tirpalo, bromo vandeninio tirpalo).

Demonstracinis bandymas *(atliekamas gerai ventiliuojamoje traukos spintoje). Į benzeną įlašinami keli lašai kalio permanganato tirpalo. Mišinys gerai suplakamas ir paliekamas nusistovėti. Po kurio laiko matyti, kad reakcija nevyksta (11.1 pav.).*

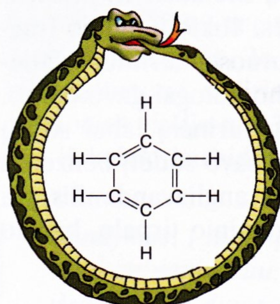


11.1 pav. Benzenas nereaguoja su kalio permanganato tirpalu.

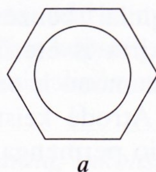
Net kelis dešimtmečius nebuvo galima paaiškinti benzeno ir į jį panašių aromatinių junginių savybių. Pirmasis benzeno sandarą išaiškino vokiečių chemikas F. Kekulė (11.2 pav.).

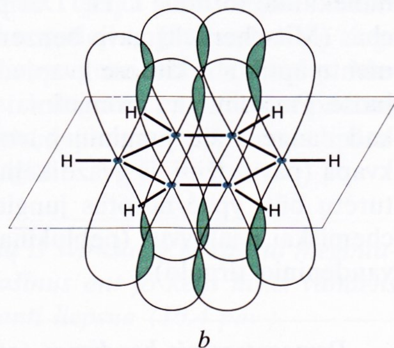


11.2 pav. Frydrichas Kèkulė (Kekule; 1829–1886). Jaunystėje pradėjo studijuoti architektūrą, bet po įdomių kito vokiečio chemiko J. Lýbigo (Liebig) paskaitų tapo chemiku. Dirbo Heĩdelbergo, Geñto (Belgija) ir Bònos universitetuose, 1877 m. tapo šio universiteto rektoriumi. Jis yra organinės chemijos struktūros teorijos pradininkas. Anksčiau buvo manoma, kad reakcijų metu junginių sandara kinta, o dėsningumo neįmanoma nustatyti. F. Kekulė nustatė, kad anglies atomai yra keturvalenčiai ir kad jie gali jungtis į grandines, o pagal reakcijų produktus galima nustatyti pradinių junginių sandarą. Kitas didelis jo laimėjimas – benzeno struktūros išaiškinimas (11.3 pav).



11.3 pav. Benzeno formulė (pagal Kekulę).





11.4 pav. Benzeno molekulė (*a*) elektroninė sandara (*b*).

Pats F. Kekulė pasakoja, kad ciklinė benzeno struktūra jam prisisapnavo. Tuo metu jis daug mąstė apie benzeno sandarą. Pastatęs kėdę arčiau židinio, mokslininkas užsnūdo. Bet staiga sapne jis pamatė gyvatę, kuri buvo pražiojusi burną ir siekė savo uodegos (11.3 pav.). Ji sukosi ratu. Šis vaizdas trenkė tarsi žaibas, ir mokslininkas prabudo. Jis pavaizdavo formulę popieriuje – šeši anglies atomai susijungę į uždarą ciklą. Pagal kitus pasakojimus, mokslininkas sapnuose matė šešias žaidžiančias beždžiones.

Nuo F. Kekulės laikų mažai kas pasikeitė vaizduojant benzeno formulę. Benzenas vaizduojamas kaip angliavandenilis, kurio visi šeši anglies atomai yra sujungti į ciklą (uždarąją grandinę), o tarp jų – pasikartojantys dvigubieji ryšiai C=C.

Kaip matyti iš formulės, visi atstumai tarp anglies atomų yra vienodi, kampai lygūs 120°. Šiuolaikiniais tyrimais įrodyta, kad benzeno molekulė yra plokščios struktūros. Plokštumoje yra išsidėstę σ-ryšiai tarp anglies atomų ir anglies bei vandenilio atomų. Tuo tarpu π-ryšiai kerta plokštumą ir susijungia į taisyklingos struktūros elektronų žiedą (11.4 pav.).

Tokia taisyklinga elektroninė sandara lemia benzeno ir kitų aromatinių junginių žiedo chemines savybes. Apie jas sužinosime kitame skyrelyje. Dažnai benzeno žiedas vaizduojamas paprasčiausia skeletine formule, o žiedo elektronai pažymimi ratuku.

Aromātiniais vadinami visi junginiai, turintys tokią taisyklingą elektroninę sandarą. Dažnai aromatinių junginių molekulėse yra benzeno molekulės fragmentas, tačiau tokia pat elektronine sandara pasižymi ir tie junginiai, kuriuose yra kitų, ne anglies atomų (pavyzdžiui, deguonies, azoto ar sieros). Benzeno homologais vadinami angliavandeniliai, kurie turi šoninę grandinę, o ilgėjant grandinei molekulė padidėja $-CH_2-$ fragmentu (11.5 pav.).



Naftalenas

Benzpirenas

Toluenas

Etilbenzenas

Adeninas

Citozinas

11.5 pav. Aromatinių junginių pavyzdžiai: naftalenas (junginys, anksčiau naudotas kandims naikinti; pavojingas sveikatai); benzpirenas (labai kancerogeniškas, vėžį sukeliantis junginys; susidaro rūkant rūkalus ir išmetamas tarp automobilių transporto degimo produktų); toluenas ir etilbenzenas – benzeno homologai (skiriasi nuo benzeno $-CH_2-$ fragmentais); adeninas, citozinas (DNR ir RNR bazės, benzeno žiede yra azoto atomų).



1. Užrašykite naftaleno, tolueno, etilbenzeno molekulines formules.
2. Pavaizduokite tolueno molekulės elektronų debesų išsidėstymą.
3. Apskaičiuokite, kiek gramų anglies(IV) oksido ir vandens susidaro visiškai sudegus 7,8 g benzeno.

12. AROMATINIŲ ANGLIAVANDENILIŲ CHEMINĖS SAVYBĖS

Aromatiniai angliavandeniliai skiriasi savo savybėmis ir nuo sočiųjų, ir nuo nesočiųjų angliavandenilių. Kaip ir visi angliavandeniliai, aromatiniai angliavandeniliai dega. Tačiau jų molekulės turi didesnę masės dalį anglies negu sotieji angliavandeniliai, todėl degant aromatiniams angliavandeniliams susidaro rūkstanti liepsna.



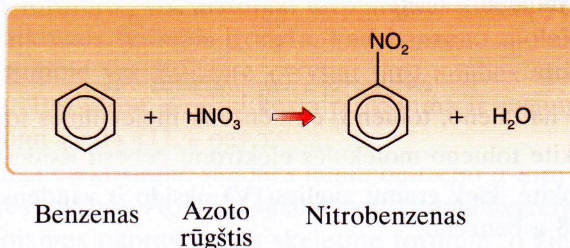
***Demonstracinis bandymas** (bandymas atliekamas traukos spintoje). Keli lašai tolueno supilama į garinimo lėkštelę. Lėkštelėje esantis skystis uždegamas skalele. Susidaro rūkstanti liepsna (12.1 pav.).*



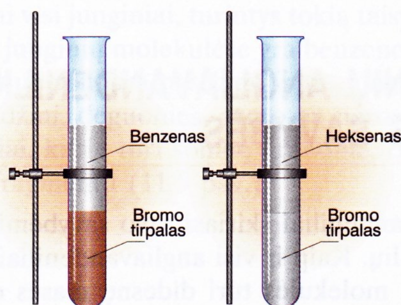
12.1 pav. Tolueno degimas.

Ypatinga aromatinių angliavandenilių elektroninė sandara lemia jų chemines savybes: aromatiniai angliavandeniliai yra aktyvūs, jei veikiami tinkamomis sąlygomis ir reakcijos mišinyje yra katalizatorių. Kitais atvejais jie primena sočiuosius angliavandenilius. Palyginkite, kaip benzenas ir heksenas reaguoja su bromu (12.2 pav.). Šis bandymas mokyklose neatliekamas.

Svarbiausios aromatinių angliavandenilių cheminės reakcijos yra pakaitų reakcijos žiede. Jų metu žiedo vandenilio atomai keičiasi įvairiomis grupėmis. Pavyzdžiui, tokia yra benzeno nitrinimo reakcija (esant sieros rūgšties):

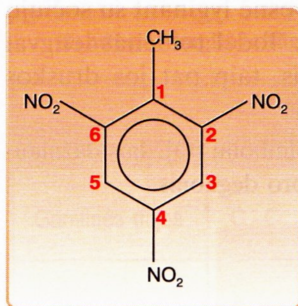


Benzenas Azoto rūgštis Nitrobenzenas



12.2 pav. Benzeno ir hekseno reakcijos su bromo tirpalu palyginimas.





12.3 pav. 2,4,6-trinitrotoluenas.

Jei benzeno žiedas turi grupių, dėl kurių padidėja elektronų tankis žiede (pavyzdžiui $-CH_3$, –OH ir kt.), tada reakcija vyksta lengviau. Į tolueno molekulės benzeno žiedą nitrinimo metu galima įterpti net tris nitrogrupes; reakcijos metu susidaro sprogstamoji medžiaga 2,4,6-trinitrotoluenas (trotilas).

Jei benzeno žiede jau yra pakaitų, tada naujo pakaito įterpimas ir jo vieta grandinėje priklauso nuo jau esančių pakaitų prigimties. Vieni pakaitai aktyvina žiedą, palengvina reakciją, kiti – priešingai, paverčia žiedą neaktyviu. Aktyvinantys žiedą pakaitai nukreipia kitus pakaitus į labiausiai nutolusias žiedo padėtis, todėl kitas pakaitas įsiterpia lengviau. Neaktyvinantys – į priešingas aktyvinantiems padėtis (12.1 ir 12.2 lentelė). Be to, reakcija vyksta be galo sunkiai.

12.1 lentelė

Benzeno žiedą aktyvinantys pakaitai

Pavadinimas	Formulė	Į kokias žiedo padėtis nukreipia esamos grupės atžvilgiu (12.3 pav.)
Metilgrupė	$-CH_3$	2, 4, 6
Hidroksigrupė	–OH	2, 4, 6
Aminogrupė	$-NH_2$	2, 4, 6

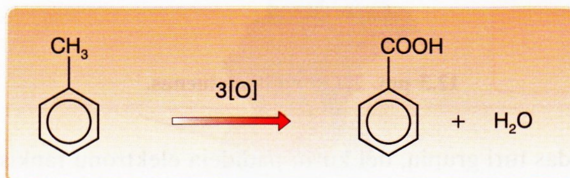
12.2 lentelė

Benzeno žiedo neaktyvinantys pakaitai

Pavadinimas	Formulė	Į kokias žiedo padėtis nukreipia esančios grupės atžvilgiu (12.3 pav.)
Nitrogrupė	$-NO_2$	3, 5
Karboksigrupė	–COOH	3, 5
Karbonilgrupė	–CHO	3, 5

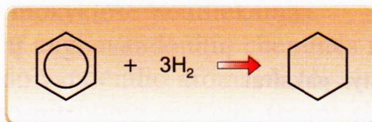
Benzeno homologų šoninė grandinė yra gerokai aktyvesnė lyginant su sočiųjų angliavandenilių liekanomis. Taip yra dėl benzeno žiedo. Todėl toluenas lengvai oksiduojasi virsdamas benzenkarboksirūgštimi. Ši rūgštis, taip pat jos druskos (benzoatai) yra naudojamos kaip maisto konservantai.

Oksidacijos reakcijose naudojamas oksidatorius žymimas simboliu [O]. Jais dažniausiai būna kalio permanganatas, kitos medžiagos arba tiesiog oro deguonis.



Toluenas Oksidatorius Benzenkarboksirūgštis

Tik ypatingomis sąlygomis benzenas, kaip ir alkenai, gali prijungti kitus reagentus. Kitaip negu alkanai, aromatinių junginių jungimosi reakcijoms būtina aukšta temperatūra, katalizatoriai. Pavyzdžiui, prie benzeno prijungus 3 molekules vandenilio gaunamas ciklinis angliavandenilis – cikloheksanas. Tai junginys, savo savybėmis primenantis sočiuosius angliavandenilius.



Benzenas Vandenilis Cikloheksanas

?

1 Parašykite pakaitų reakcijos lygtį tarp benzeno ir bromo.

2 Ypatingomis sąlygomis chloras gali prisijungti prie benzeno dvigubųjų cheminių ryšių, kaip ir nesotusis angliavandenilis. Parašykite šios reakcijos lygtį.

3 Parašykite tolueno degimo reakcijos lygtį.

4 Ksilenas skiriasi nuo tolueno tuo, kad benzeno žiede yra ne viena, o dvi metilgrupės. Parašykite ksileno formulę ir oksidacijos reakcijos schemą.

13. ANGLIAVANDENILIŲ ŠALTINIAI

X klasėje nagrinėjome svarbiausius gamtinius angliavandenilių šaltinius. Tai gamtinės dujos, nafta ir akmens anglys. Angliavandeniliai, gaunami iš šių žaliavų, pateikiami 13.1 lentelėje.

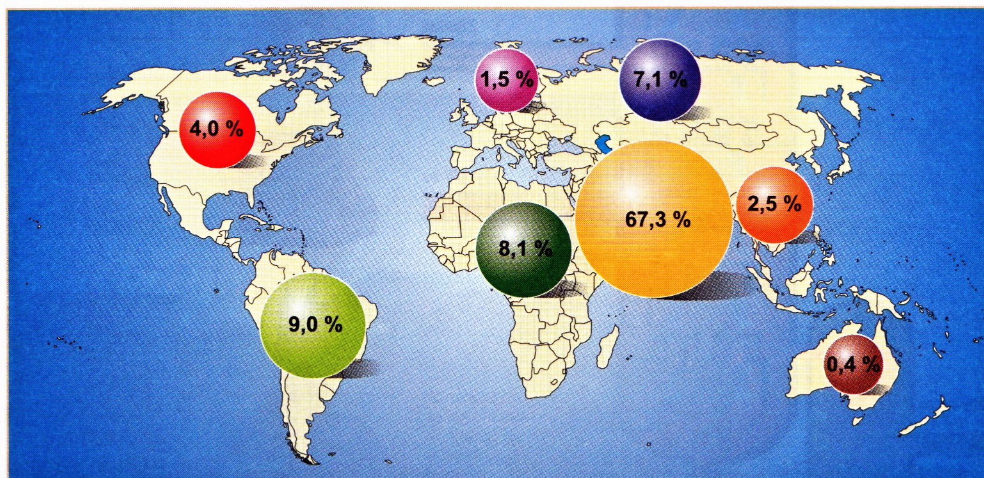
Angliavandenilių šaltiniai pasiskirstę nevienodai. Akmens anglių iškasama daugelyje pasaulio šalių, tačiau dėl menkesnės paklausos jų gavyba daug kur mažinama arba net nutraukiama. Nafta pasiskirsčiusi netolygiai. Didžioji dalis iš-

13.1 lentelė

Gamtiniai angliavandenilių šaltiniai

Šaltinis	Anglies atomų skaičius	Angliavandeniliai
Gamtinės dujos	C_1–C_4	Daugiausia sudaro metanas CH_4 (iki 95 %), yra nedaug etano, propano ir butano.
Nafta	Nuo C_1 iki C_∞	Naftoje ištirpusios dujos (C_1–C_4), joje yra skystų ir kietų sočiųjų, ciklinių bei aromatinių angliavandenilių. Perdirbant krekingo būdu gaunama nesočiųjų angliavandenilių.
Akmens anglys	Nuo C_5 iki C_∞	Angliavandeniliai gaunami koksuojant akmens anglis (kaitinant be oro). Daugiausia susidaro aromatinių angliavandenilių, gaunama daug heterociklinių junginių.

žvalgytų naftos išteklių glūdi Artimuosiuose Rytuose, JAV, Rusijoje, Norvegijoje, kai kuriose Pietų Amerikos šalyse ir Afrikoje (13.1 pav.). Dujų daugiausia išgaunama Rusijos šiaurėje. Naftos gavyba ir jos kainos turi didelės įtakos pasaulio ekonomikai ir taikai, kadangi du trečdaliai visos energijos pasaulyje gaunama iš naftos ir dujų. Karas Persų įlankoje – nesenos praeities įvykis. 1991 m. Irakas užpuolė kaimyninį Kuveitą, pagal naftos eksportą užimantį ketvirtą vietą pasaulyje. Irakas, kontroliuodamas Kuveito naftą, galėjo tikėtis turėti didesnės ekonominės ir politinės įtakos Vakarų pasaulio valstybėms. Tada JAV ir Vakarų sąjungininkai atėjo į pagalbą Kuveitui ir privertė Iraką grįžti į savo teritoriją. Šis turintis naftos regionas dar ilgai bus nesantarvės židiniu.

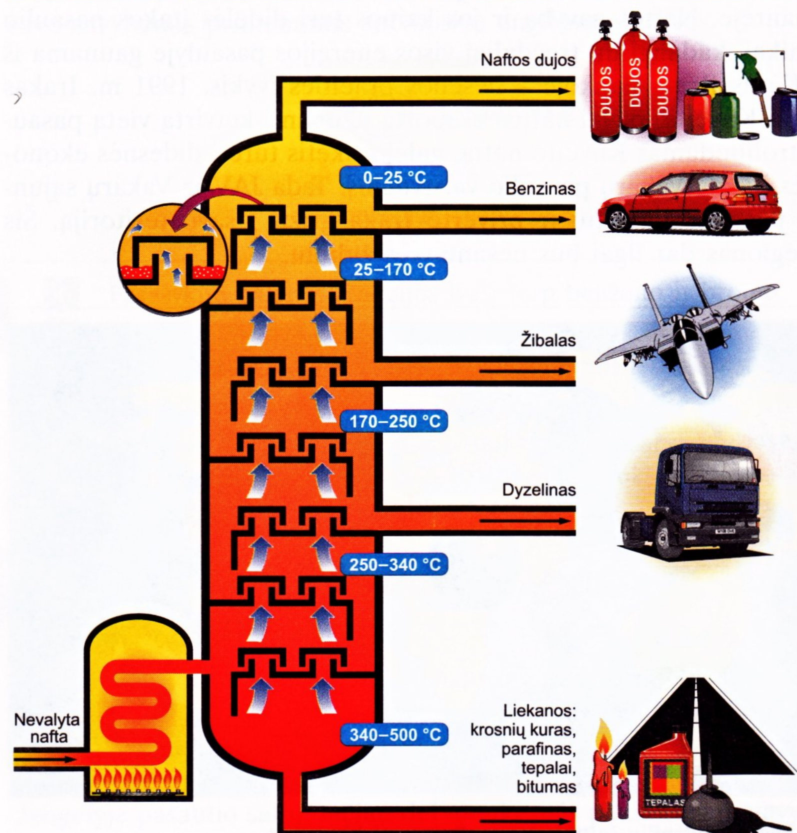


13.1 pav. Gamtinių angliavandenilių šaltinių geografinis pasiskirstymas.

Lietuvos naftos ištekliai, deja, yra labai menki – Vakarų Lietuvoje jos išgaunama nedaug, dujų beveik nerandama (išskyrus mažais kiekiais susidarančias balų dujas), nedaug akmens anglių atsargų rasta Pietų Lietuvoje, jų gavyba nenaudinga. Lietuva šias žaliavas turi importuoti, daugiausia – iš Rusijos.

Gamtinių angliavandenilių šaltinių paklausa didėja, tačiau jų ištekliai nedideli. Todėl nuolat auga šių žaliavų kaina. Vienos šalys (tarkime, daug naftos turinčios arabų valstybės; Artimuosiuose Rytuose yra 65 % viso pasaulio naftos atsargų) dėl tos priežasties klesti, kitoms – daugiausia išsivysčiusioms Vakarų Europos valstybėms, Japonijai, JAV – reikia ieškoti papildomų šaltinių. Tai turi įtakos pasaulio ekonomikai.

Dauguma minėtų žaliavų naudojamos kaip kuras. Tai kelia daug rūpesčių. Pirma, šie ištekliai nepaprastai greit senka, tenka tirti vis naujus plotus. Gavybos išlaidos auga, todėl kyla pagamintų produktų kaina. Antra, angliavandenilių degimo produktas anglies(IV) oksidas sukelia šiltnamio efektą, kuris, daugelio mokslininkų nuomone, yra pagrindinė pasaulinio klimato atšilimo priežastis. Trečia, nafta ir akmens anglys turi daug kenksmingų priemaišų, kurias deginant į atmosferą išmetama pavojingų teršalų – sieros ir azoto oksidų, sukeliančių smogą, rūgš-



13.2 pav. Naftos distiliavimas (rektifikavimas) naftos perdirbimo gamykloje.



čiuosius lietus ir kt. Nafta kaip žaliava naudojama daugiau kaip 30 000 įvairių cheminių medžiagų gauti.

Gamtinės dujos, kuriose daugiausia yra metano CH_4, kurui naudojamos neperdirbtos. Naftoje esantys komponentai gali būti išskirstyti į atskiras frakcijas. Nafta perdirbama distiliuojant (tai dar vadinama *rektifikãvimu*) (13.2 pav.). Distiliuojami nevienodą virimo temperatūrą turintys angliavandeniliai išskirstomi į atskiras frakcijas – skirtingas kuro rūšis. Tai šaltiniai naftos chemijos pramonei. Paprastai nafta distiliuojama iki 360–380 °C. Susidariusi liekana yra kieta, ji vadinama *bìtumu*. Ši liekana naudojama kaip izoliacinė medžiaga (liaudiškai vadinama *smalà*) ir keliams tiesti (asfaltui). Bitumą galima perdirbti. 13.2 lentelėje pateikiamos svarbiausios iš naftos gaunamos kuro rūšys.

13.2 lentelė

Kuro rūšys, gaunamos iš distiliuojamos naftos

Frakcijos pavadinimas	Virimo temperatūra	Procentinė dalis naftoje	Anglies atomų skaičius molekulėje	Naudojimas
Naftos dujos	Iki 30 °C	1–2 %	C_1–C_4	Gamybos procesui; suskystintos dujos
Benzinas	40–200 °C	18–26 %	C_5–C_{10}	Automobilių kuras
Žibalas	200–300 °C	12–15 %	C_{11}–C_{16}	Aviacinis kuras
Dyzelinas, krosnių kuras	235–360 °C	21–30 %	C_{14}–C_{50}	Automobilių, traktorių kuras, krosnių kuras
Mazutas	300–380 °C	35–50 %	C_{20}–C_{70}	Šildymo sistemų kuras, žaliava naftos chemijos pramonei



13.3 pav. Skirtingo oktaninio skaičiaus benzinas degalinėje.

Gautas kuras gryninamas, šalinamos sieros, azoto ir kitos priemaišos, į jį pridedama priedų, pagerinančių kuro savybes. Benzinas apibūdinamas oktaniniu skaičiumi, apie kurį rašoma 8 skyrelyje (13.3 pav.). Aukštesnį oktaninį skaičių turintis benzinas gali būti labiau suspaudžiamas degimo kameroje, todėl gaunamas didesnis variklio alkūninio veleno sukimo momentas. Tačiau daugiau anglies atomų turinčio angliavandenilio degimo temperatūra aukštesnė, todėl degimo kamera labiau įkaista. Štai kodėl būtina naudoti ne bet kokį, o tik tam varikliui pritaikytą benziną.

Šakotosios struktūros angliavandenilių oktaninis skaičius aukštesnis (13.3. lentelė), nes degimo metu šakotinių angliavandenilių tarpinės dalelės yra patvaresnės.

Degimo reakcijos metu iš angliavandenilių susidaro anglies(IV) oksidas ir vanduo.

Koks yra degimo reakcijos mechanizmas vykstantis degimo kameroje? Žinome, kad degant susidaro laisvieji radikalai, gyvuojantys tik labai trumpą laiką. Šakotųjų angliavandenilių radikalai gyvuoja ilgiau negu linijinių.

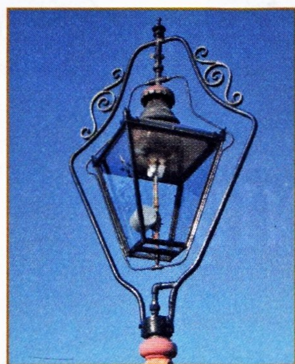
13.3 lentelė

Kai kurių angliavandenilių oktaninis skaičius

Angliavandenilio pavadinimas	Molekulinė formulė	Struktūrinė formulė	Oktaninis skaičius
Heptanas	C_7H_{16}	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	0
2-metilheptanas	C_8H_{18}	$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-(CH_2)_3-CH_3$	23
2,4-dimetilheksanas	C_8H_{18}	$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$	65
2,2,4-trimetilpentanas	C_8H_{18}	$CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$	100

Kitas naudojamas kuras – akmens anglys – kurui naudojamos neperdirbtos, tačiau dėl nepaprastai didelės taršos daugelis šalių šio kuro atsisakė. Koksuojant akmens anglis gautos dujos yra degios, jos vadinamos *šviẽčiančiosiomis dùjomis*. Šviečiančiosiose dujose yra anglies(II) oksido, anglies(IV) oksido, metano, vandenilio, azoto, amoniako, eteno. XVIII–XX a. šios dujos naudotos daugiausia miestų gatvėms dujiniais žibintais apšviesti (13.4 pav.). Kai kurios bendrovės gamina tokius žibintus iki šiol.

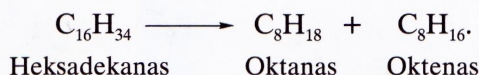




13.4 pav. Šviečiančiųjų dujų žibintas.

Iš akmens anglių dervos gaunami skysti ir kieti angliavandeniliai, kurių daugiausia yra aromatiniai: benzenas, toluenas, naftalenas ir kt.

Dujos, nafta ir akmens anglys yra ne tik kuras, bet ir žaliava chemijos pramonei. Iš šių žaliavų gaminami visi angliavandeniliai, kurie naudojami chemijoje. Iš angliavandenilių gaminami kiti junginiai, turintys funkcinių grupių (žr. III skyrių). Tačiau perdirbant naftą taikoma ne vien frakcinė distiliacija. *Krèkingas* – tai ilgos grandinės alkanų suskaidymas į trumpesnes grandines, kurie yra naudingesni. Šio proceso metu susidaro alkenai, apie kuriuos kalbama 9 skyriuje. *Rifòrmingas* yra kitas procesas, kurio metu tiesios grandinės alkanai paverčiami šakotos grandinės cikliniais alkanais arba aromatiniais junginiais, kurie geriau dega varikliuose. Pavyzdžiui, naftos krekingo (kaitinant aukštoje temperatūroje su katalizatoriais) metu susidaro trumpesnės grandinės angliavandeniliai, tarp kurių yra nesočiųjų angliavandenilių, pavyzdžiui:



$$\underset{\text{Heksadekanas}}{C_{16}H_{34}} \longrightarrow \underset{\text{Oktanas}}{C_8H_{18}} + \underset{\text{Oktenas}}{C_8H_{16}}.$$

Iš naftos dujų gali būti gaminamas etenas ir propenas – svarbiausia žaliava polimerų chemijos pramonei. Tai galima daryti ir Lietuvoje, nes mūsų šalis turi didelius polimerinių dirbinių gamybinius pajėgumus.



1. Parašykite oktano degimo reakcijos lygtį.
2. Kodėl šviečiančiųjų dujų beveik nenaudojama žibintams šiuo metu? Kokia galimybė juos vėl naudoti ateityje?
3. Paanalizuokite akmens anglių grafitinę struktūrą ir paaiškinkite, kodėl iš jų gaunami aromatiniai angliavandeniliai.
4. Parašykite galimo 2,2,4-trimetilpentano radikalo, susidariusio degimo reakcijos metu, formulę (atskilus vienam vandenilio atomui).
5. Kokie naftos chemijos produktai gaminami Lietuvoje? Papildomų žinių ieškokite internete arba žinynuose.

III SKYRIUS

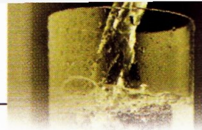
ORGANINIŲ JUNGINIŲ KLASĖS

14. Funkcinės grupės
15. Alkoholiai
16. Karboniliniai junginiai
17. Karboksirūgštys
18. Aminai
19. Polimerai









14. FUNKCINĖS GRUPĖS

Grupė junginių, turinčių vienodą funkcinę grupę, sudaro *orgãninių jungin̄ių klãsę*.

Funkcinė grupė lemia naujas fizikines savybes ir cheminį reaktyvumą. Junginių, turinčių funkcinių grupių, savybes aptarsime vėliau.

Pavyzdžiui, įvedus vieną –OH grupę vietoj vieno vandenilio atomo metano CH_4 molekulėje gaunamas alkoholis CH_3OH. Šis junginys yra pirmasis alkoholių homologinės eilės junginys, t. y. kaskart pridėdami po vieną CH_2 grupę, gausime nuoseklią homologinę eilę.

Žinoma milijonai organinių junginių, o mokslinėse laboratorijose kasdien susintetinama tūkstančiai naujų junginių. Nelengva nurodyti tikslų organinių junginių skaičių, nes jis kasdien kinta. Taigi būtina sudaryti junginio pavadinimą taip, kad pagal jį būtų galima pavaizduoti molekulės struktūrą ir atvirkščiai. Vienas pirmųjų kūręs lietuviškus organinių junginių pavadinimus buvo žymus chemikas Antanas Purėnas (14.1 pav.).

Anglies atomų skaičius molekulėje nusakomas naudojant graikiškus skaitvardžius, išskyrus pirmus keturis narius (sočiųjų angliavandenilių pavadinimus žr. 7.1 lentelėje).

Kitų molekulių pavadinimai sudaromi vartojant tą pačią žodžio šaknį, priesaga rodo funkcinę grupę (14.1 lentelė).

14.1 lentelėje pateikta organinių junginių pavadinimų sudarymo schema.



14.1 pav. Antanas Purénas (1881 02 16–1962 11 05) – Peterbùrgo universiteto auklėtinis, ilgametis Kaũno universiteto (vėliau KTU) Organinės chemijos katedros vedėjas. Prof. A. Purėnas 1940 m. ir 1944–1946 m. laikotarpiu buvo Kauno universiteto rektorius, 1941 m. išrinktas akademiku, tyrinėjo augalinės ir gyvulinės kilmės organines medžiagas. Jis garsėjo kaip puikus lietuvių kalbos mokovas. Dar vaikystėje padėdamas tėvams ir siekdamas užsidirbti tolesniems mokslams mokė savo kaimo vaikus rašyti ir skaityti nelegalioje lietuviškoje mokykloje, kurią tada persekiojo caro žandarai.

14.1 lentelė

Organinių junginių klasės ir funkcinių grupių pavadinimai

Junginių klasė	Funkcinė grupė	Priešdėlis, priesaga ir galūnė	Pavyzdžiai
Alkoholiai	–OH	**-ol**is	Metanolis CH_3OH, etanolis C_2H_5OH
Aldehidai	–CHO	**-al**is	Metanalis HCOH, etanalis CH_3CHO
Ketonai	–CO	**-on**as	Propanonas CH_3COCH_3
Karboksirūgštys	–COOH	**-ano rūgštis**	Metano rūgštis HCOOH, etano rūgštis CH_3COOH
Esteriai	RCOOR, čia R = alkilo grupė, pvz., CH_3 ar C_2H_5	**-oat**as	Metiletanoatas CH_3COOCH_3, etilpentanoatas $C_4H_9COOCH_2CH_3$
Halogenalkanai	R–X, čia X = halogeno atomas	**fluor-, chlor-, brom-, jod-**	Brometanas C_2H_5Br
Aminai	$–NH_2$	**-amin**as	Etilaminas $C_2H_5NH_2$
Aminorūgštys	$–NH_2$ ir –COOH, čia R = alkilgrupė arba H atomas	**amino-...-ano rūgštis**	Aminoetano rūgštis NH_2CH_2COOH

Pavadinimai sudaromi pirmiausia nusakant funkcinės grupės padėtį molekulėje. Anglies atomų grandinė pradedama numeruoti pažymint arčiausiai pakaito esantį anglies atomą (pavyzdžiai pateikti 14.2 lentelėje).

14.2 lentelė

Organinių junginių pavadinimų sudarymas

Struktūrinė formulė	Pavadinimas	Struktūrinė formulė	Pavadinimas
$CH_3CH_2CH_2OH$	1) 1-propanolis	$ClCH_2–CH_2Cl$	5) 1,2-dichloretanas
$CH_3–CH(OH)–CH_3$	2) 2-propanolis	$CH_3–CH_2–CH(NH_2)–CH_3$	6) 2-butilaminas
$CH_3COCH_2CH_2CH_3$	3) 2-pentanonas	CH_3COOCH_3	7) metiletanoatas
$CH_3(CH_2)_6COOH$	4) oktano rūgštis	$CH_3–CH(NH_2)–COOH$	8) 2-aminopropano rūgštis



1. Pavaizduokite šių homologinių eilių antrųjų narių struktūrines formules: $CH_2=CH_2$, CH_3Cl, HCHO, HCOOH.
2. Pavaizduokite propano liekaną propil- ir sujunkite ją su 14.1 lentelėje parodytomis hidroksi-, halogen- ir aminogrupės formulėmis. Užrašykite gautų junginių pavadinimus.
3. Pavaizduokite šių junginių sutrumpintąsias struktūrines formules: a) 1-chlorbutanas; b) 2-brompropanas; c) 2-pentanolis; d) 2-propilaminas; e) 1,2-dibrompropanas; f) 3-pentanonas.
4. Parašykite šių junginių struktūrines formules ir izomerus: a) 2-propanolis; b) butanalis; c) 2-pentanonas; d) 1,2-dibrombutanas; f) 1,3-dichlorbutanolis-1.

15. ALKOHOLIAI

15.1. Alkoholių sandara

Alkohòliais **vadinami junginiai, kurių funkcinė hidroksigrupė yra sujungta su angliavandenilio liekana.**

Fenòliais **vadinami junginiai, kurių funkcinė hidroksigrupė yra tiesiogiai sujungta su benzeno žiedu. Tai kita hidroksijunginių klasė.**

Pagal angliavandenilio liekaną alkoholiai gali būti skirstomi į *sočiúosius*, *nesočiúosius* ir *aromãtinius* (pastarieji nuo fenolių skiriasi tuo, kad hidroksigrupė nėra tiesiogiai sujungta su benzeno žiedu).

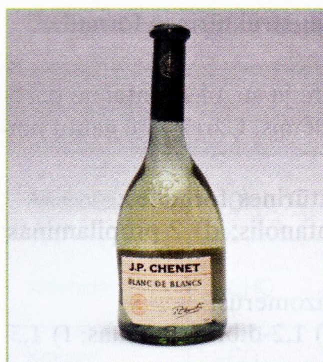
Alkoholiai

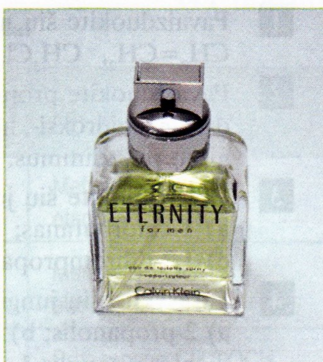


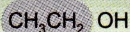
Fenoliai



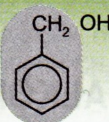
15.1 pav. Alkoholiai ir fenoliai.









Sočiosios grandinės liekana | Nesočiosios grandinės liekana | Aromatinė liekana

15.2 pav. Sotieji, nesotieji ir aromatiniai alkoholiai.

Alkoholiai gali turėti ne vieną, o kelias hidroksigrupes. Tokie alkoholiai vadinami *polihidroksìliais*. Geriausiai iš jų žinomi 1,2-etandiolis (etilenglikolis), naudojamas aušalams gaminti, ir 1,2,3-propantriolis (glicerolis) (15.3 pav.).

Jei dvi hidroksigrupės yra prie vieno ir to paties anglies atomo, tokie junginiai yra nepatvarūs, tuoj pat skyla, todėl jų savybių nenagrinėsime.

CH_2-OH
$|$
CH_2-OH

1,2-etandiolis

Aušalas

Dantų pasta, kremas, muilas

CH_2-OH
$|$
$CH-OH$
$|$
CH_2-OH

1,2,3-propantriolis

15.3 pav. Etilenglikolio ir glicerolio naudojimas.



Sudarant alkoholių pavadinimus, priesaga *-olis* nurodoma ta grandinės vieta, kuri yra susijungusi su hidroksigrupe, pavyzdžiui:





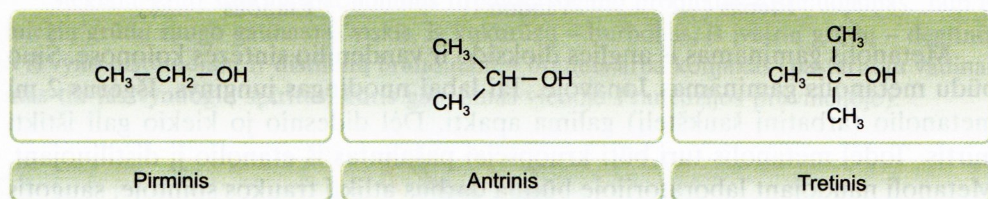

$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	$CH_3CH(OH)CH_2CH_3$	$CH_2(OH)CH_2CH_2(OH)$
1-butanolis	2-butanolis	1,3-propandiolis

Numeruojamai grandinei suteikiamas toks anglies atomo numeris, kad hidroksigrupė būtų kuo arčiau grandinės galo, jei yra kelios hidroksigrupės – kad gautų numerių suma būtų mažiausia. Ypač svarbu, su kokiu anglies atomu yra sujungta funkcinė hidroksigrupė. Pagal tai alkoholiai skirstomi į *pirminiùs*, *antriniùs* ir *tretiniùs* (15.4 pav.).

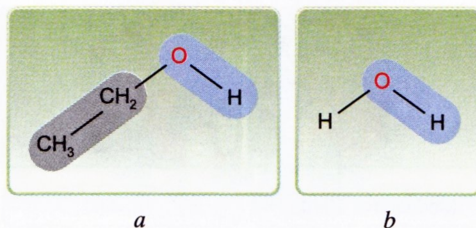
Pirminių, antrinių ir tretinių alkoholių savybės skiriasi. Apie jas kalbėsime vėliau.

Alkoholių funkcinė hidroksigrupė lemia jų savybes. Alkoholiai savo sandara primena vandens molekulę, kurioje vienas vandenilio atomas pakeistas angliavandenilio liekana (15.5 pav.). Kaip ir vandens molekulės, taip ir alkoholių molekulės sudaro vandenilinius ryšius, nes hidroksigrupės deguonies atomas turi iš dalies neigiamąjį krūvį, o vandenilio – teigiamąjį (kaip ir vandens molekulėje).

Todėl pirmieji alkoholių homologinės eilės nariai yra skysčiai, gerai tirpstantys vandenyje. Aukštesnieji alkoholiai vandenyje tirpsta blogai, o ilgą hidrofobinę liekaną turintys alkoholiai yra visiškai netirpūs kieti junginiai (15.1 lentelė). Tuo ir patys galite įsitikinti atlikę tirpumo bandymus.



15.4 pav. Alkoholiai.



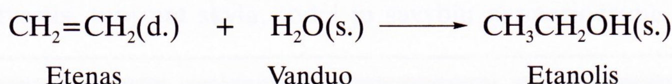
15.5 pav. Etanolio (*a*) ir vandens (*b*) molekulės palyginimas.

15.1 lentelė

Alkoholių savybės

Alkoholis	Formulė	Lyd. temp., °C	Vir. temp., °C	Tirpumas, 100 g vandens
Metanolis	CH_3OH	–97,9	64,5	∞
Etanolis	CH_3CH_2OH	–114,2	78,4	∞
1-propanolis	$CH_3CH_2CH_2OH$	–127	97,2	∞
2-propanolis	$CH_3CH(OH)CH_3$	–89,5	82,4	∞
1-butanolis	$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	–89,5	117,5	5,7 g
1-pentanolis	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH$	–78	138	1,9 g
1-heksanolis	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2OH$	–52	155,8	0,59 g
1,2,3-propantriolis	$HOCH_2CH(OH)CH_2OH$	17,9	290	∞
Fenolis	C_6H_5–OH	43	182	0,9 g

Etanolis gali būti sintetinamas iš eteno. Jungimosi prie dvigubojo ryšio reakcijos vyksta tada, kai yra didelis slėgis ir katalizatorius.



$$CH_2{=}CH_2(d.) + H_2O(s.) \longrightarrow CH_3CH_2OH(s.)$$

Etenas Vanduo Etanolis

Metanolis gaminamas iš anglies dioksido ir vandenilio sintezės kolonose. Šiuo būdu metanolis gaminamas Jonavoje. Tai labai nuodingas junginys. Išgėrus 2 ml metanolio (arbatinį šaukštelį) galima apakti. Dėl didesnio jo kiekio gali ištikti mirtis. Todėl metanolis turi būti kruopščiai pašalintas iš etanolio jį distiliuojant. Metanolį naudojant laboratorijoje būtina darbus atlikti traukos spintoje, saugotis jo garų. Aukštesnės virimo temperatūros alkoholiai (propanolis, butanolis) vadi-



Alkoholiniai gėrimai



Medicininis spiritas

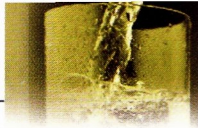


Tirpiklis



Lakas

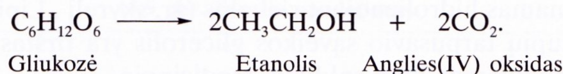
15.6 pav. Alkoholių naudojimas.



nami *fùzeliais*. Jie nemaloniai kvepia, mažina etanolio distiliato skaidrumą. Fuzelių pridedama iš etanolio gaminant nuodingą denatūruotą spiritą.

Alkoholiai yra puikūs tirpikliai, ypač tam dažnai naudojamas etanolis. Jie tirpina daugelį organinių medžiagų, yra lakūs, todėl taikomi atliekant organinę sintezę. Pramoniniu mastu daugiausia pagaminama etanolio ir metanolio (15.6 pav.).

Įvairiuose kraštuose susiklostė skirtingos etanolio gamybos tradicijos. Šiauriniuose kraštuose etanolis gaminamas rauginant maltus grūdus (grūdai gali būti prieš tai sudaiginti, pavyzdžiui, kaip miežių salyklas alui), šiltuosiuose – rauginant su mielėmis daug angliavandenių turinčias sultis (vynuogių – vynui, agavos – tekilai, cukrašvendrių – romui gauti) ir kitus angliavandenių turinčius produktus, netgi cukraus tirpalą. Rūgstant (kai nėra oro) susidaro etanolis. Tai labai sudėtingas biocheminis procesas, kurio suminė lygtis gali būti užrašyta taip:



$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2CH_3CH_2OH + 2CO_2.$$

Gliukozė — Etanolis — Anglies(IV) oksidas

Alkoholinių gėrimų gamyba yra labai senas žmonijos amatas. Rauginama beveik viskas, kas turi gliukozės ar kitų angliavandenilių (žr. IV skyrių): vynuogių cukrus, krakmolas, valgomasis cukrus ir kt. Rūgimo metu susidaro 10–12 % etanolio tirpalas, kartu gaunama daug pašalinių alkoholių: metanolio, propanolio, butanolio. Todėl tokio tirpalo kvapas ir skonis priklauso nuo žaliavos, mielių, temperatūros. Alaus rūgimas slopinamas šaldant, todėl šis produktas turi mažiau alkoholio (4–6 % pagal tūrį).

Gaminant vyną parenkamos vynuogių rūšys, augimvietė, tvirtai laikomasi gamybos technologijos. Geras vynas yra brandinamas ąžuolinėse statinėse, ten vyksta cheminės reakcijos: alkoholiai reaguoja su rūgštimis (taip išnyksta fuzeliai), aldehidai oksiduojasi ir t. t. Lietuvoje vynuogės savaime neauga, užtat senoliai gamino midų iš bičių medaus tirpalo. Skiestu midumi karžygiai svaigindavosi po sėkmingų mūšių. Alaus gamyba yra labai paplitusi Vokietijoje, Didžiojoje Britanijoje. Lietuviai taip pat jau seniai gamina alų.

Siekiant gauti stiprius alkoholinius tirpalus, rūgimo produktas distiliuojamas. Taip iš miežių grūdų raugo gaunamas viskis, iš kukurūzų – burbonas, iš įvairių grūdų – degtinė, o iš vyno distiliuojant ir distiliatą brandinant – brendis arba konjakas (pastaruoju vadinamas tik tas vynuogių spiritas, kuris gaunamas vienoje Prancūzijos provincijoje).



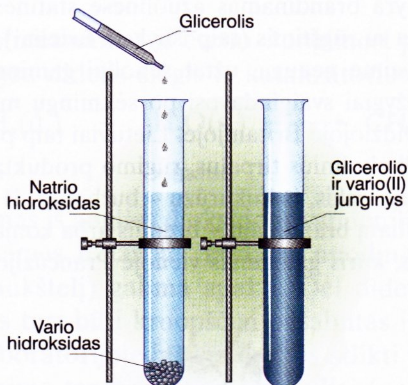
15.7 pav. Alkoholis siejamas su pragaru.

Etanolis yra labai pavojingas narkotikas, sukeliantis priklausomybę nuo jo. Jis veikia centrinę nervų sistemą, gali sukelti haliucinacijas ar net mirtį. Ypač pavojingi jo oksidacijos produktai (žr. karbonilinai junginiai, 16 skyrelis), kuriais galima apsinuodyti. Alkoholis labai pavojingas jaunam organizmui, todėl daugelyje šalių yra tam tikros jo pardavimo sąlygos (Lietuvoje alkoholinių gėrimų galima įsigyti nuo 18 metų, kai kuriose JAV valstijose – tik nuo 21 m.). Jei nauja gyvybė užsimezga, kai tėvai apsvaigę nuo alkoholio, didelė tikimybė, kad vaikas gali gimti nesveikas: turėti įgimtą širdies ydą, kitų genetinių ligų. Tautosakoje girtavimas siejamas su pragaru, velniais, kitokiais nelabaisiais ir nelaimėmis (15.7 pav.).

Glicerolis plačiai naudojamas kosmetikoje, pavyzdžiui, jo dedama į dantų pastą, kad neišdžiūtų, jis naudojamas kremams, geram muilui gaminti (15.8 pav.). Glicerolis gaminamas hidrolizuojant riebalus (žr. skyrelį „Lipidai. Riebalai"). Dėl trijų hidroksigrupių tarpusavio sąveikos glicerolis yra tirštas skystis. Jis yra saldaus skonio, naudojamas kaip saldiklis medicinoje.

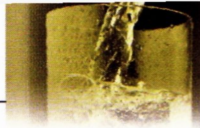
Svarbi glicerolio savybė yra ta, kad jis sudaro spalvotą kompleksinį junginį su vario(II) hidroksidu.

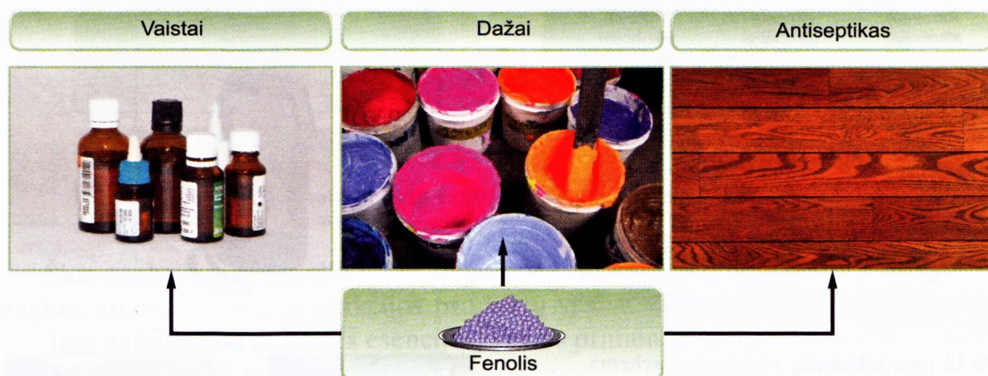
Atlikite bandymą. Vario sulfato tirpalą paveikite natrio hidroksidu. Susidariusias vario (II) hidroksido $Cu(OH)_2$ nuosėdas galite ištirpinti įpylę glicerolio. Gausite ryškiai mėlynos spalvos tirpalą. Tokiu būdu atpažįstamas glicerolis (15.8 pav.).



15.8 pav. Glicerolio atpažinimas.

Fenolis yra geras antiseptikas. Jis gaunamas iš akmens anglių kokso produktų. Jo naudojimo sritis yra labai įvairi: nuo vaistų iki polimerų (15.9 pav.). Tačiau fenolis nepaprastai pavojingas junginys. Ypač blogai, jei fenoliu užteršiamas vanduo.





15.9 pav. Fenolio naudojimas.

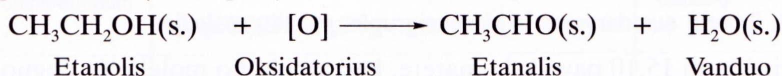
15.2. Cheminės alkoholių savybės

Nagrinėjant etanolio elektroninę sandarą matyti, kad deguonies atomas įgyja neigiamąjį krūvį, o vandenilio ir anglies atomai tampa iš dalies teigiami (15.10 pav.). Tai lemia visas etanolio (ir kitų alkoholių) reakcijas. Svarbiausios alkoholių savybės gali būti grupuojamos taip:

1. Hidroksigrupės reakcijos.
2. Hidroksigrupės vandenilio atomo reakcijos.

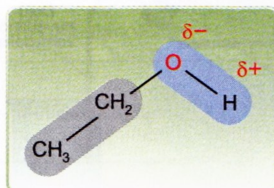
15.2.1. Oksidacija

Jei į šiltą parūgštintą kalio dichromato tirpalą įlašintume kelis lašus etanolio, mišinys pažaliuotų (15.11 pav.). Etanolis oksiduojasi iki aldehido etanalio.

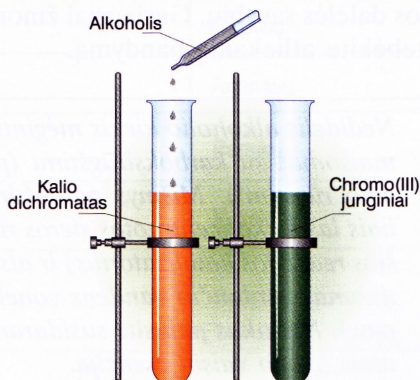


$$CH_3CH_2OH(s.) + [O] \longrightarrow CH_3CHO(s.) + H_2O(s.)$$

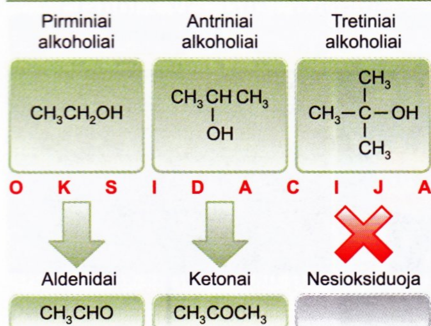
Etanolis Oksidatorius Etanalis Vanduo



15.10 pav. Etanolio molekulės krūvių pasiskirstymas.

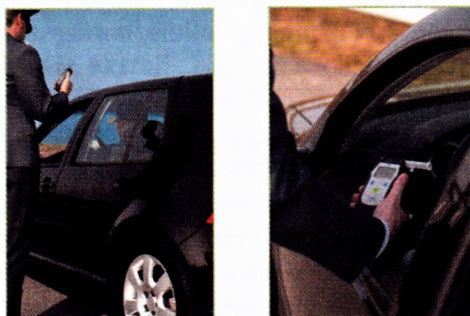


15.11 pav. Alkoholių atpažinimo reakcija su kalio dichromatu.



15.12 pav. Alkoholių oksidacijos schema.





15.13 pav. Alkoholio tikrintuvas (alkotesteris).

Taip gali būti atpažįstami pirminiai ir antriniai alkoholiai. Tretiniai alkoholiai nesioksiduoja (15.12 pav.).

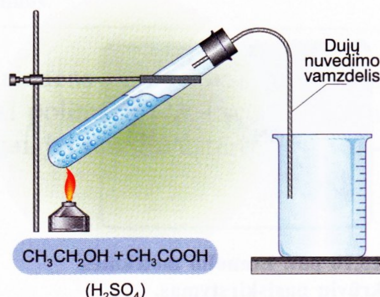
Išgėrus alkoholio organizmas jį oksiduoja iki aldehido etanalio. Pagal tai nustatomas alkoholio kiekis iškvepiamame ore (15.13 pav.).

15.2.2. Esterių susidarymas ir hidroksigrupės pakaitų reakcijos

Nagrinėdami 15.10 paveikslą matėte, kad alkoholio molekulės deguonies atomas įgyja neigiamąjį krūvį. Todėl deguonies atomas turi neigiamąjį krūvį turinčios dalelės savybių. Geriausiai žinoma alkoholių reakcija yra esterių susidarymas. Stebėkite atliekamą bandymą.

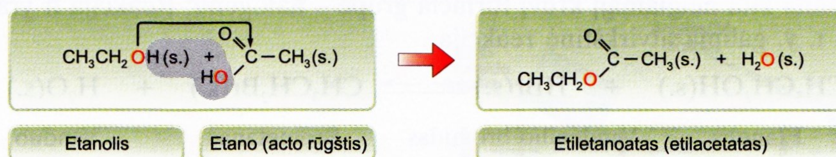


Nedidelis alkoholio kiekis mėgintuvėlyje sumaišomas su karboksirūgštimi (pavyzdžiui, acto rūgštimi). Mišinys parūgštinamas keliais lašais koncentruotos sieros rūgšties (tai šios reakcijos katalizatorius) ir atsargiai kaitinamas verdančio vandens vonelėje (15.14 pav.). Netrukus pajusite susidarančią malonaus kvapo vaisių esenciją.



15.14 pav. Esterių gavimas.





15.15 pav. Etanolio ir acto rūgšties sąveikos reakcijos lygtis.

Šios reakcijos metu alkoholio deguonies atomas atakuoja karboksirūgšties anglies atomą. Vienas iš reakcijos produktų yra vanduo (15.15 pav.).

Taip gaminamos dirbtinės esencijos, kurios primena natūralius kvapus. Tokios esencijos taikomos kosmetikoje, maisto pramonėje ir kitur (15.2 lentelė).

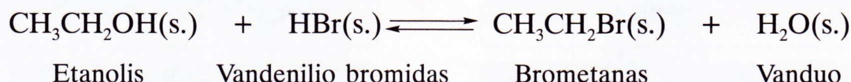
15.2 lentelė

Kai kurių alkoholių ir karboksirūgščių esteriai

Pavadinimas	Cheminė formulė	Kvapas
Etilmetanoatas	$CH_3COOCH_2CH_3$	Romo
Etiletanoatas	$CH_3COOCH_2CH_3$	Nagų lako valiklio
Propiletanoatas	$CH_3COOCH_2CH_2CH_3$	Kriaušių
Butiletanoatas	$CH_3COOCH_2CH_2CH_2CH_3$	Ananasų
(2-metil)-butiletanoatas	$CH_3COOCH(CH_3)-CH_2CH_3$	Bananų
Oktiletanoatas	$CH_3COO(CH_2)_7CH_3$	Apelsinų
Metilbutanoatas	$CH_3CH_2CH_2COOCH_3$	Obuolių
Etilbutanoatas	$CH_3CH_2CH_2COOCH_2CH_3$	Ananasų
Benziletanoatas	$CH_3COOCH_2-C_6H_5$	Persikų
Benzilbutanoatas	$CH_3CH_2CH_2COOCH_2-C_6H_5$	Vyšnių
Metilsalicilatas	$C_6H_4(OH)COOCH_3$	Spygliuočių

Hidroksigrupė gali dalyvauti ir kitose reakcijose, kuriose pasireiškia jos, kaip neigiamąjį krūvį turinčios dalelės, savybės. Pavyzdžiui, hidroksigrupė gali būti

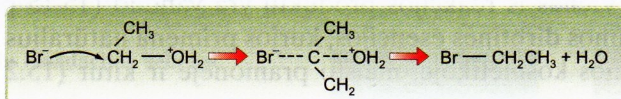
pakeičiama kita neigiamąjį krūvį turinčia grupe – halogenu. Reakcija ir yra grįžtamoji, t. y. galima atvirkštinė reakcija.



$$CH_3CH_2OH(s.) + HBr(s.) \rightleftharpoons CH_3CH_2Br(s.) + H_2O(s.)$$

Etanolis — Vandenilio bromidas — Brometanas — Vanduo

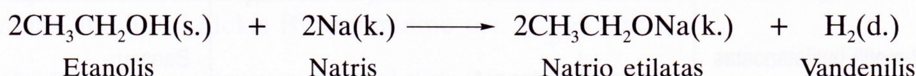
Ši reakcija vyksta taip: pirmiausia rūgšties vandenilio jonas H^+ prisijungia prie didžiausią elektrinį neigiamumą turinčio hidroksigrupės deguonies atomo. Tada neigiama dalelė Br^- atakuoja dalinį teigiamąjį krūvį įgijusį anglies atomą dėl sąveikos su deguonies atomu ir išstumia vandens molekulę.



Šios reakcijos labai svarbios gaminant įvairius reagentus, vaistus ir kitas medžiagas. Pavyzdžiui, gautas brometanas naudojamas medicinoje sumuštai vietai šaldyti.

15.2.3. Hidroksigrupės vandenilio judrumas

Žinome, kad šarminiai metalai labai aktyviai reaguoja su vandeniu. Reakcijos metu susidaro IA grupės metalų hidroksidai. Jau lyginome alkoholius su vandeniu (žr. 15.5 pav.). Iš palyginimo ir iš krūvio pasiskirstymo alkoholio molekulėje (žr. 15.10 pav.) matyti, kad alkoholiai ir vanduo savo chemine sandara daug kuo panašūs. Šarminiai metalai lengvai reaguoja su alkoholiais, sudarydami *alkoholiatùs* (15.16 pav.). Tokie junginiai plačiai naudojami cheminei sintezei.

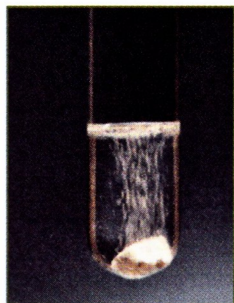


$$2CH_3CH_2OH(s.) + 2Na(k.) \longrightarrow 2CH_3CH_2ONa(k.) + H_2(d.)$$

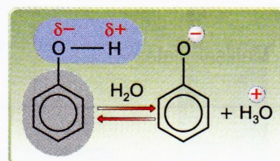
Etanolis — Natris — Natrio etilatas — Vandenilis

Kai kada etanolis naudojamas laboratorijose šarminių metalų atliekoms sunaikinti.

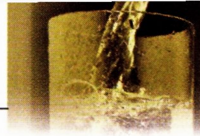
Fenolis pasižymi silpnomis rūgštinėmis savybėmis, todėl kartais būdavo vadinamas *kárbolio rūgštimì*. Rūgštinės savybės stiprios, nes fenolio benzeno žiedas veikia hidroksigrupę, vandenilis tampa judrus ir atskyla vandenyje (fenolis jonizuojasi). Šios reakcijos lygtis pateikiama 15.17 paveiksle.

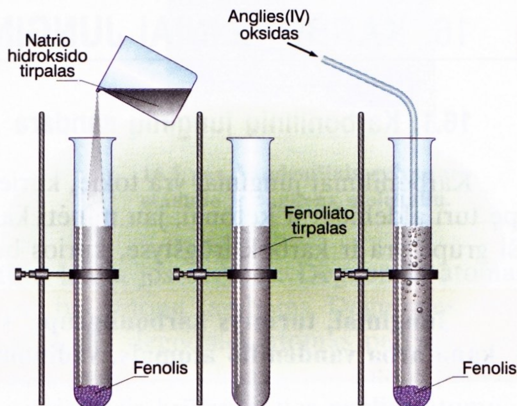


15.16 pav. Natrio ir etanolio sąveika.



15.17 pav. Fenolio jonizacija.

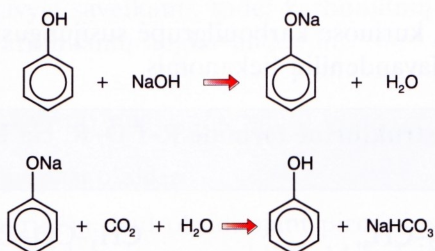




15.18 pav. Fenoliato susidarymas ir išsiardymas.

Fenolis nesunkiai reaguoja su natrio hidroksidu (tuo jis skiriasi nuo alkoholių). Ši reakcija taikoma fenoliui iš mišinio išskirti. Tereikia gautą šarminį tirpalą, kuriame fenolis yra fenoliato pavidalu, parūgštinti, ir vėl gautume fenolį (15.18 pav.).

Pateikiame reakcijos lygtis:





1 Parašykite šių junginių formules: a) 2-pentanolio; b) 3-heksanolio; c) 1,2-propandiolio.

2 Parašykite lygtis reakcijų, kuriomis gali būti gaunami 15.2 lentelėje nurodyti junginiai.

3 Prašykite šių junginių oksidacijos reakcijų lygtis: a) 1-propanolio; b) 2-butanolio; 1,3-propandiolio.

4 Apskaičiuokite, koks tūris vandenilio (n. s.) gali išsiskirti sureagavus 46 g etanolio su kalio pertekliumi.

16. KARBONILINIAI JUNGINIAI

16.1. Karbonilinių junginių sandara

Karbonilinai junginiai yra tokie, kurie turi karbonilgrupę >C=O. Tokią grupę turi aldehidai ir ketonai, jau minėti kalbant apie alkoholių oksidaciją. Be to, ši grupė yra ir karboksirūgštyse, kurios bus nagrinėjamos kitame skyrelyje.

Junginiai, turintys karbonilgrupę, susijungusią su angliavandenilio liekana arba vandenilio atomais, vadinami *karbonìliniais junginiaĩs*.

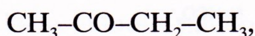
Aldehìdai – junginiai, kuriuose prie karbonilgrupės prisijungęs bent vienas vandenilio atomas.

Aldehidų bendroji struktūrinė formulė R–CHO.

Pirmojo homologinės eilės nario atveju prie karbonilgrupės prisijungę du vandenilio atomai: HCHO – metanalis. Kitas homologinės eilės narys CH_3CHO – etanalis.

Ketònai – junginiai, kuriuose karbonilgrupė susijungusi su dviem vienodomis arba skirtingomis angliavandenilių liekanomis.

Ketonų bendroji struktūrinė formulė R–CO–R, čia R yra angliavandenilio liekana.

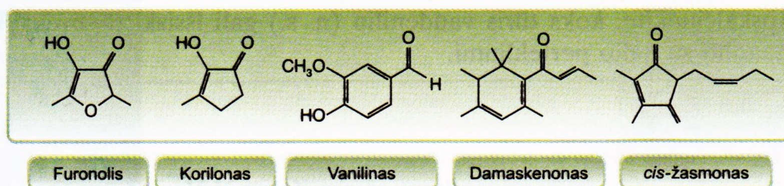

$CH_3–CO–CH_2–CH_3$,

Butanonas

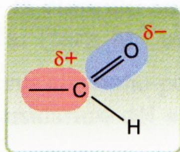

$CH_3–CO–CH_3$

Propanonas (buityje vadinamas acetonu).

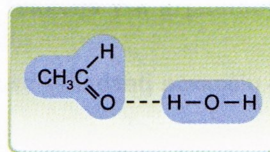
Karbonilinai junginiai – vieni iš labiausiai paplitusių gamtinių junginių. Pavyzdžiui, furonolis išsiskiria kepant mėsą, todėl mes jaučiame jo kvapą, korilonas yra karamelės skonio sudėtinė dalis, vanilino yra vanilėje, damaskenonas lemia rožių kvapą, o *cis*-žasmonas – jazminų (16.1. pav.). Visuose 16.1 paveiksle pavaizduotuose junginiuose yra karbonilgrupė.



16.1 pav. Karbonilinai junginiai.



16.2 pav. Krūvių pasiskirstymas karbonilgrupėje.



16.3 pav. Vandenilinis ryšys tarp etanalio ir vandens molekulių.

Karbonilgrupės elektroninė struktūra lemia jos savybes. Deguonies atomas turi didelės įtakos jai, o kartu ir aldehidų bei ketonų savybėms. Deguonies elektrinis neigiamumas didesnis nei anglies, todėl deguonies atomas patraukia sp^2 hibridizuoto >C=O ryšio elektronus į savo pusę, ir jo elektroninis tankis padidėja. Ties deguonies atomu yra dalinis neigiamasis krūvis, o ties anglies atomu – dalinis teigiamasis krūvis (16.2 pav.).

Toks nevienodas krūvio pasiskirstymas lemia, kad ryšys poliarizuojasi ir ši grupė yra stipriai poliška. Tai turi įtakos cheminėms ir fizikinėms savybėms. Tirpumas vandenyje susijęs su molekulės poliškumu. Pirmieji aldehidų ir ketonų homologinės eilės nariai yra tirpūs vandenyje, nes jie gali sudaryti vandenilinius ryšius su vandens molekulėmis, pavyzdžiui, etanalis ir propanonas (acetonas) tirpsta vandenyje bet kokiu santykiu (16.3 pav.). Dėl karbonilgrupės poliškumo molekulės gali tarpusavyje sąveikauti, todėl karbonilinių junginių virimo temperatūra aukštesnė nei atitinkamų angliavandenilių.

16.2. Aldehidų ir ketonų cheminės savybės

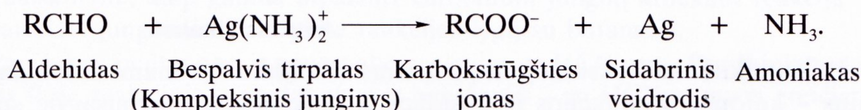
16.2.1. Karbonilinių junginių oksidacija

Anksčiau buvo nagrinėta, kad oksiduojant pirminius alkoholius susidaro aldehidai. Tačiau esant oksidatoriaus pertekliui aldehidai oksiduojasi toliau ir susidaro karboksirūgštys.



$$RCH_2OH \longrightarrow RCHO \longrightarrow RCOOH$$

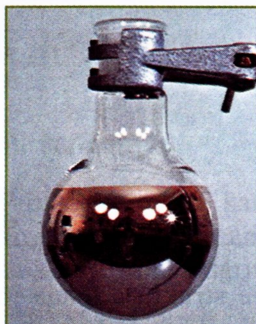
Iš karbonilinių junginių lengvai oksiduojasi aldehidai, o ketonai oksiduojasi sunkiai, nes oksidacijos metu suyra C–C ryšys. Pagal tai aldehidus galima atskirti nuo ketonų. Pavyzdžiui, aldehidus oksiduoja sidabro Ag^+ jonai. Sidabro oksidą tirpinant amoniake susidaro sidabro amoniako kompleksinis junginys $Ag(NH_3)_2^+$. Aldehidai su šiuo reagentu reaguoja taip:



$$RCHO + Ag(NH_3)_2^+ \longrightarrow RCOO^- + Ag + NH_3.$$

Aldehidas | Bespalvis tirpalas (Kompleksinis junginys) | Karboksirūgšties jonas | Sidabrinis veidrodis | Amoniakas

Reakcijos metu ant kolbos sienelių nusėda blizgantis sidabro sluoksnis kaip veidrodžio (16.4 pav.). Todėl ši reakcija vadinama sidabrinio veidrodžio reakcija.



16.4 pav. Kolbos sienelės pasidengia sidabru po reakcijos.

Daugelis aldehidų šarminėje terpėje oksiduojasi su vario(II) jonais, kurie yra silpnas oksidatorius. Jis oksiduoja aldehidus taip pat iki karboksirūgščių. Reakcijos metu Cu^{2+} jonai redukuojasi iki Cu^{+} jonų, kurie sudaro raudono atspalvio oranžines Cu_2O nuosėdas. Reakcijos schema:



$$RCHO + 2Cu^{2+} + 4OH^{-} \longrightarrow RCOOH + Cu_2O + 2H_2O.$$

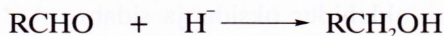
Taigi šildant sidabro jonų ir amoniako kompleksinio junginio tirpalą su aldehidu susidaro sidabrinis veidrodis, o šildant tirpalą, turintį Cu^{2+} jonų, su aldehidu susidaro raudono atspalvio oranžinės nuosėdos. Šios reakcijos rodo, kad karbonilinis junginys yra aldehidas.

Paprastai oksidacijai ruošiamas vario(II) druskos kompleksinis junginys (pavyzdžiui, vario(II) sulfato tirpalas glicerolyje, pridėjus natrio hidroksido). Apie kompleksinių junginių sandarą sužinosite XII klasėje.

16.2.2. Karbonilinių junginių redukcija

Aldehidų ir ketonų cheminės savybės priklauso nuo karbonilgrupės elektroninės struktūros. Kadangi >C=O grupėje ties anglies atomu yra dalinis teigiamasis krūvis, tai jį gali atakuoti cheminiai reagentai, kuriuose yra padidinto elektroninio tankio vietų. Paprasčiausias toks reagentas – hidrido H^{-} jonas.

Redukcija yra priešinga oksidacijai. Redukuojant aldehidus susidaro pirminiai alkoholiai, o redukuojant ketonus – antriniai alkoholiai.



$$RCHO + H^{-} \longrightarrow RCH_2OH$$

Pirminis alkoholis



$$R_2CO + H^{-} \longrightarrow R_2CHOH$$

Antrinis alkoholis

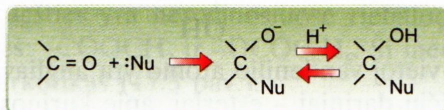
Prisiminkite, kad oksiduojant pirminius alkoholius gaunami aldehidai, o antrinius – ketonai. Redukcijos ir oksidacijos reakcijos yra tarpusavyje susijusios. Gamtoje daugelis kitimų paprastai vyksta kaip redukcija ir oksidacija. Gamtiniai oksidacijos ir redukcijos reagentai yra fermentai. Pavyzdžiui, organizme alkoholiai oksiduojasi iki karbonilinių junginių, o veikiant fermentui alkoholdehidroge-



nazei – iš etanolio susidaro etanalis. Įdomu, kad ši reakcija yra grįžtamoji, taigi aldehidai (tarp jų etanalis) redukuojami iki alkoholių.

Išgėrus alkoholio po kurio laiko iš burnos galima pajusti sklindantį pūvančių obuolių kvapą, susidariusį dėl atsiradusio aldehido etanalio.

Karboniliniai junginiai dalyvauja kitose jungimosi reakcijose. Prie dalinį teigiamąjį krūvį turinčio anglies atomo gali prisijungti įvairūs cheminiai reagentai (formulėje pažymėti ženklu Nu), kurie turi elektronų perteklių (pavyzdžiui, vanduo H_2O, $-CN^-$, $-NH_2$ grupė ir kt.). Šiose reakcijose aldehidai yra aktyvesni už ketonus. Bendroji tokios reakcijos schema:



Pavyzdžiui, karboniliniai junginiai prisijungia vandenį.
Ši reakcija yra pusiausviroji.

16.3. Aldehidų ir ketonų naudojimas

Aldehidai ir ketonai plačiai taikomi praktikoje. Pirmasis aldehidų homologinės eilės narys metanalis yra labai nuodingas – kenkia akims, dirgina kvėpavimo takus. Vandeninis 40 % metanalio tirpalas vadinamas *formalinù*. Jis naudojamas dezinfekuoti, biologiniams preparatams laikyti. Propanonas (acetonas) – plačiai naudojamas tirpiklis, beje, juo paprastai tirpinamas nagų lakas. Iš metanalio sintetinami įvairūs polimerai. Vienas jų – polimetanalis yra tvirtas plastikas, naudojamas prietaisų dalims, pavyzdžiui, krumpliaračiams, gaminti. Reaguojant metanaliui ir karbamidui susidaro polimeras, kuris yra labai gera elektros izoliacinė medžiaga elektros kištukams ir lizdams gaminti. Iš metanalio ir fenolio gaunamas polimeras yra atsparus karščiui.

Etanalis sudaro paprastus polimerus. Trimeras $(CH_3CHO)_3$ naudojamas kaip migdomasis vaistas. Susijungusios keturios etanalio molekulės sudaro medžiagą, kuri naudojama kaip patogus kietasis kuras ir kaip nuodai šliužams.

?

1. Pavaizduokite sutrumpintąsias struktūrines formules: a) butanalio; b) 2-pentanono; c) 3-heksanono.
2. Nuosekliai aprašykite, kaip atskirti aldehidą nuo ketono naudojant sidabro oksidą. Paaiškinkite, kaip vyksta ši reakcija.
3. Paaiškinkite, kaip galima atpažinti karbonilinį junginį atliekant reakciją su vario(II) junginiais. Parašykite reakcijos lygtį su butanaliu.
4. Parašykite pentanono ir pentanalio reakcijos su HCN lygtį. Paaiškinkite, kuris šioje reakcijoje – pentanonas ir pentanalis – su HCN reaguos greičiau.
5. Parašykite organinių junginių, susidarančių šiose reakcijose, struktūrines formules: a) metanalio su vandeniu; b) etanalio su etanoliu; c) cikloheksanono su etandioliu.

17. KARBOKSIRŪGŠTYS

17.1. Karboksirūgščių sandara

Pereitame skyrelyje buvo nagrinėti aldehidai ir ketonai, kurių molekulėje yra karbonilgrupė >C=O. Ši grupė yra ir kitoje organinių junginių klasėje – karboksirūgštyse. Tik šiuo atveju dar yra ir kita grupė, būtent hidroksigrupė –OH. Taigi karboksigrupės –COOH struktūra yra: –C=O

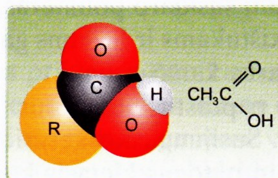


Jeigu jos –OH grupėje vietoj vandenilio atomo yra angliavandenilio liekana, tai tokie junginiai yra rūgščių dariniai – esteriai, apie kuriuos kalbėsime vėliau.

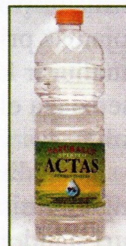
Tarp karboksirūgščių yra daug gamtinių ir praktikoje naudojamų medžiagų. Vienas jų – actas – gerai žinomas buityje produktas (17.1 pav.). Tai 3–7 % koncentracijos etano rūgšties tirpalas vandenyje. Etano rūgšties CH_3COOH struktūrinė formulė pavaizduota 17.1 paveiksle.

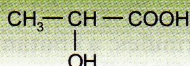
Skruzdėlių ir dilgėlių sukeliamą perštėjimą sukelia juose esanti metano rūgštis HCOOH, kuri dar vadinama *skruzdžių rūgštimì*. Ji yra pirmasis karboksirūgščių homologinės eilės narys. Piene yra 2-hidroksipropano rūgšties, taigi pirmajame jūsų gyvenimo maiste buvo karboksirūgšties, jos formulę matote 17.2 paveiksle. Karboksirūgšties yra šviežiame piene ir rūgpienyje, raugintuose agurkuose ir kopūstuose.

a



b





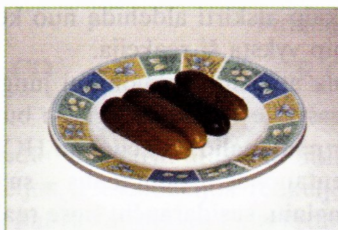
17.1 pav. Etano rūgštis (*a*) ir maistinis actas (*b*).

$CH_3—CH—COOH$ (su OH grupe prie CH)

2-hidroksipropano rūgštis (pieno rūgštis)



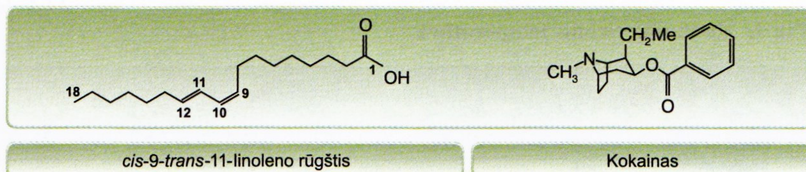






17.2 pav. Pieno rūgšties turintys produktai.





17.3 pav. Kai kurių gamtinių karboksirūgščių darinių formulės.

Karboksirūgščių ar jų esterių yra ir kitose gamtinėse medžiagose, pavyzdžiui, gamtinės linoleno rūgšties yra nesočiuosiuose riebaluose. Kokaino molekulėje yra dvi esterio grupės: $-COOCH_3$ ir $-OCOC_6H_5$. Ši medžiaga žinoma kaip labai stipriai veikiantis narkotikas (17.3 pav.).

Karboksirūgščių pavadinimai sudaromi prie angliavandenilio pavadinimo pridedant žodį „rūgštis", pavyzdžiui, $CH_3CH_2CH_3$ – propanas, o jeigu jame prie vieno anglies atomo vietoj vandenilio atomų yra karboksigrupė – gauname propano rūgštį CH_3CH_2COOH. Gana paplitę ir nesisteminiai pavadinimai, kurie vartojami praktikoje, pavyzdžiui, minėtos skruzdžių, acto, pieno rūgštys.

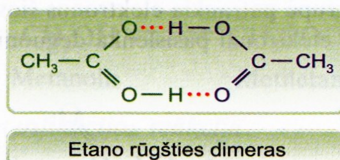
Karboksigrupės elektroninė sandara lemia šių junginių chemines ir fizikines savybes.

17.2. Fizikinės karboksirūgščių savybės. Vandenilinis ryšys

Nagrinėdami alkoholius padarėme išvadą, kad hidroksigrupės sąveikauja tarpusavyje sudarydamos vandenilinius ryšius. Kadangi rūgštyse yra ši grupė, tai galima tikėtis, kad jų molekulėse taip pat susidarys vandenilinis ryšys. Sąveika tarp karboksirūgšties molekulių gali būti dar stipresnė, nes tarp dviejų molekulių susidaro du vandeniliniai ryšiai. Taigi molekulės poromis sudaro dimerus (17.4 pav.).

Tarpmolekulinės jėgos yra stiprios, tai matyti palyginus alkoholių ir rūgščių virimo temperatūrą. 17.1 lentelėje lyginama panašios molekulinės masės rūgšties ir alkoholio virimo temperatūra.

Dėl susidarančių vandenilinių ryšių trumpesnės grandinės rūgštys gerai tirpsta vandenyje. Tačiau įdomu, kad kai angliavandenilio nepolinė grandinė tampa ilga, ji lemia rūgšties savybes. Jos mažiau tirpsta vandenyje, o labai ilgos grandinės karboksirūgštys visai netirpsta vandenyje.



17.4 pav. Etano rūgšties molekulių vandeniliniai ryšiai.

17.1 lentelė

Rūgščių ir alkoholių virimo temperatūra

Junginys	Molekulinė masė	Virimo temperatūra, °C
Etanolis	46	78
Metano rūgštis	46	101
1-propanolis	58	93
Etano rūgštis	60	119

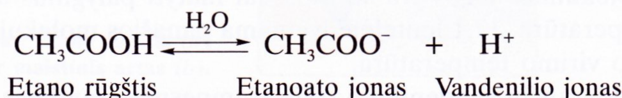
Siekiant sudaryti blizgesio įspūdį dažnai į šampūnų sudėtį pridedama vandenyje netirpios oktadekano (stearino) rūgšties. Jos formulė yra $C_{17}H_{35}COOH$, gaunama iš riebalų. Tokia rūgštis ne tik „pagražina" šampūną, bet kartu naudingai veikia – nuo jos plaukai mažiau sausėja.

17.3. Cheminės karboksirūgščių savybės

Chemines karboksirūgščių savybes galima suskirstyti pagal reakcijas:
a) kai reaguoja –OH grupė atskeldama H^+ joną;
b) kai reaguoja –OH grupė skylant cheminiam ryšiui C–OH;
c) kai reaguoja karbonilgrupė >C=O.

17.3.1. Rūgštinės savybės

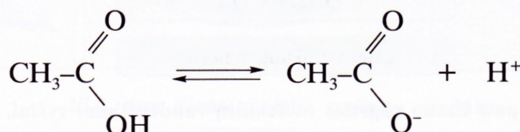
Karboksirūgštys yra silpnosios rūgštys. Pavyzdžiui, tik nedidelė etano rūgšties molekulių dalis jonizuojasi veikiamos vandens molekulių (disocijuoja).



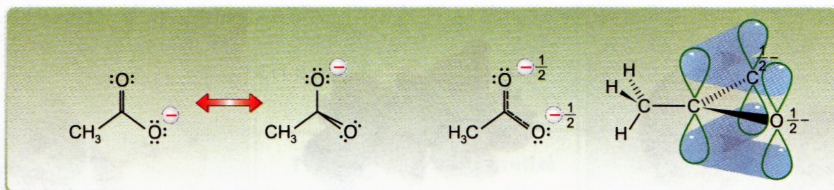
Kaip minėta, actas yra 5 % etano rūgšties tirpalas vandenyje. Jame ji jonizuojasi susidarant acto rūgšties liekanai – anijonui, kuris vadinamas etanoatu.

Karboksirūgštys pasižymi stipresnėmis rūgštinėmis savybėmis negu alkoholiai. Taip yra dėl to, kad rūgšties molekulėje susilpnėja ryšys O–H.

Karboksigrupės karbonilgrupė patraukia elektronus šios grupės deguonies link ir dėl to karboksigrupės O–H ryšio elektronai pasislenka deguonies link. Taigi susidaro anijonas, kai atsiskiria H^+ jonas:



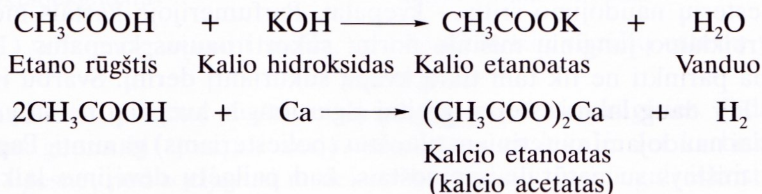




17.5 pav. Anglies-deguonies ryšiai yra ekvivalentūs etanoato jone.

Įdomi šio jono struktūra – neigiamasis krūvis nėra susikoncentravęs ties vienu deguonies atomu, bet pasiskirstęs vienodai $-COO^-$ grupėje (17.5 pav.). Taigi anglies-deguonies ryšiai etanoato jone nesiskiria, jie yra ekvivalentūs. Šis jonas yra patvarus, nes krūvis tolygiai pasiskirsto tarp visų atomų.

Karboksirūgštys dalyvauja įprastose rūgštims reakcijose. Kadangi karboksirūgštys silpnesnės, tai šios reakcijos yra lėtesnės nei neorganinių rūgščių, nes tirpale mažiau H^+ jonų. Pavyzdžiui, karboksirūgštys reaguoja su hidroksidais, metalais ir druskomis.

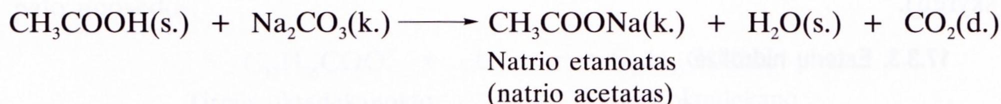


$$CH_3COOH + KOH \longrightarrow CH_3COOK + H_2O$$

Etano rūgštis, Kalio hidroksidas, Kalio etanoatas, Vanduo

$$2CH_3COOH + Ca \longrightarrow (CH_3COO)_2Ca + H_2$$

Kalcio etanoatas (kalcio acetatas)



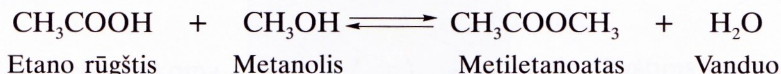
$$CH_3COOH(s.) + Na_2CO_3(k.) \longrightarrow CH_3COONa(k.) + H_2O(s.) + CO_2(d.)$$

Natrio etanoatas (natrio acetatas)

Kai kurios druskos naudojamos praktikoje, pavyzdžiui, natrio benzoatas, benzenkarboksirūgšties natrio druska, yra maisto konservantas.

17.3.2. Karbonilgrupės savybės. Esterifikacijos reakcija

Ši reakcija jau yra jums žinoma, 15.2.2 skyrelyje buvo parašytos alkoholių reakcijos su karboksirūgštimis, kurių metu susidaro esteriai. Kaip katalizatorius naudojama stipri, paprastai sieros, rūgštis. Virinimas taip pat greitina reakciją. Tačiau ji vis vien nevyksta iki pabaigos, nes nusistovi pusiausvyra. Kad pusiausvirosios reakcijos metu susidarytų daugiau esterio, iš mišinio reikia pašalinti susidariusį esterį arba vandenį.



$$CH_3COOH + CH_3OH \rightleftharpoons CH_3COOCH_3 + H_2O$$

Etano rūgštis, Metanolis, Metiletanoatas, Vanduo

Ši reakcija vadinama *esterifikãcijos reãkcija*.

Esteriai gali susidaryti savaime ilgai stovint alkoholiniams gėrimams (vynui, brendžiui), kai jie brandinami ąžuolinėse statinėse. Esterių yra daugelyje vaisių.



17.6 pav. Vaisiuose ir uogose yra esterių, kurie pasižymi savitu kvapu.

Šiems esteriai suteikia malonų kvapą. Jie yra lakesni už karboksirūgštis ir sudaro dalį sudėtingo mišinio komponentų, kurie suteikia vaisiui būdingą kvapą ir skonį. Pavyzdžiui, braškėse rasta 280 aromatingų junginių. Mokslininkai siekia išsiaiškinti, kaip šie lakūs junginiai susidaro augaluose. Tada būtų galima reguliuoti vaisių sudėtį. Visiškai pakartoti gamtinių vaisių kvapą ir skonį pernelyg brangu, tačiau paprastesni esterių mišiniai panašūs į gamtoje esančius natūralius, taip pat jų yra prieskoniuose (17.6 pav.).

Kita esterių naudojimo sritis – kvepalai. Parfumerijoje kartais metų metus ieškoma reikiamo junginių mišinio norint sukurti naujus kvepalus (17.7 pav.). Tam reikia parinkti ne tik tam tikrą kvapą sukuriantį derinį. Svarbu ir junginių lakumas. Per daug lakūs esteriai greitai išgaruotų ir kvepalai nebūtų tinkami.

Esteriai naudojami sintetiniam pluoštui (poliesteriams) gaminti. Paprastai daromas jų mišinys su natūraliais pluoštais, kad pailgėtų dėvėjimo laikas (žr. 19 skyrelį).

17.3.3. Esterių hidrolizė

Kaip jau minėta, alkoholių reakcija su karboksirūgštimis yra grįžtamoji. Susidaręs esteris yra veikiamas kito reakcijos produkto – vandens. Jis suskaido esterį į alkoholį ir karboksirūgštį. Molekulės suskaidymas vandeniu yra vadinamas *hidrolizė*. Esterio susidarymo reakcija vyksta greičiau, kai katalizatorius – stiprioji rūgštis. Kadangi nusistovi pusiausvyra, tai grįžtamąją reakciją taip pat katali-



17.7 pav. Kvepaluose yra esterių.

$$HO^- + CH_3-C(=O)-OCH_3 \rightarrow CH_3-C(=O)-O^- + CH_3OH$$

17.8 pav. Esterio hidrolizė

zuoja rūgštis. Esterio hidrolizei naudojama koncentruota sieros arba druskos rūgštis.

$$CH_3COOCH_3 + H_2O \overset{H^+}{\rightleftharpoons} CH_3COOH + CH_3OH$$

Esterių hidrolizę greitina kaitinimas. Hidrolizė vyksta ir naudojant vietoj rūgšties hidroksidą. Šiuo atveju esterio karbonilgrupės anglies atomą veikia neigiamąjį krūvį turinti dalelė HO^- (17.8 pav.).

Hidrolizės metu susidaro karboksirūgšties druska.

$$C_{17}H_{35}COOCH_3 + NaOH \longrightarrow C_{17}H_{35}COONa + CH_3OH$$

Etiloktadekanoatas — Natrio oktadekanoatas

Ši reakcija taikoma gaminant muilą, nes ilgagrandžių rūgščių esterių yra riebaluose.

Norint išskirti pradinę rūgštį reikia pridėti stipriosios rūgšties. Tada karboksilato jonas gauna H^+ joną, ir susidaro rūgšties molekulė. Jei karboksirūgšties grandinė ilgesnė, nedisocijavusi molekulė bus mažai tirpi ir gali iškristi kaip tirpalo nuosėdos.

$$C_{17}H_{35}COO^- + H^+ \longrightarrow C_{17}H_{35}COOH$$

Tirpus oktadekanoato jonas — Netirpi oktadekano rūgštis

Esteriai gali reaguoti ne tik su vandeniu esant rūgšties ar bazės, bet ir su alkoholiais. Vykstant šiai reakcijai gaunamas biodyzelinas. Tai atsinaujinantis kuras, gaminamas iš aliejaus, ekstrahuoto iš rapsų ir saulėgrąžų.

$$\begin{array}{l} CH_2\text{–}OCOC_{17}H_{35} \\ | \\ CH\text{–}OCOC_{17}H_{35} \\ | \\ CH_2\text{–}OCOC_{17}H_{35} \end{array} + CH_3OH \longrightarrow 3C_{17}H_{35}COOCH_3 + \begin{array}{l} CH_2\text{–}OH \\ | \\ CH\text{–}OH \\ | \\ CH_2\text{–}OH \end{array}$$

Rapsų aliejus — Metanolis — Metilesteris (biodyzelinas) — 1,2,3-propantriolis

Be to, ši reakcija taikoma chemijos pramonėje riebalų rūgštims gaminti. 1,2,3-propantriolis naudojamas dažams. Iš 1,2,3-propantriolio veikiant jį azoto rūgštimi taip pat gaunamas trinitroglicerolis – vaistas nitroglicerolis. Šis junginys didesniais kiekiais yra lengvai sprogstanti medžiaga. Ją atrado A. Nobelis (17.9 pav.), kurio vardo premijos skiriamos už žymiausius mokslo atradimus.

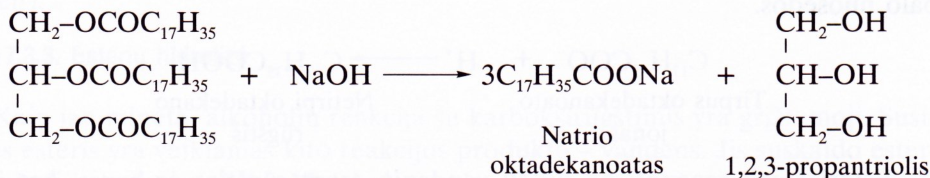


17.9 pav. Alfredas Nòbelis (1833–1896). Gimė Švedijoje, Stokholme. Vėliau su tėvais gyveno Rusijoje ir 1863 m. grįžo į Švediją. Nuo jaunų dienų domėjosi mokslais, ypač chemija, mokėjo daug kalbų. 1867 m. Nobelis gavo patentą (iš viso jų turėjo 355) už dinamito išradimą, dėl kurio galima naudoti lengvai sprogstantį trinitroglicerolį. Po mirties testamentu turtus paliko fondui, kuris skiria premijas ne tik už mokslo laimėjimus, bet ir literatūros kūrinius bei taikos išsaugojimą.

7.3.4. Muilo gamyba

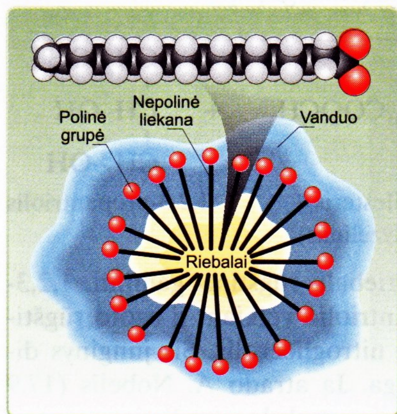
Muilas žinomas nuo seniausių laikų. Jis gaunamas iš esterių, esančių riebaluose ir aliejuose. Tokie esteriai vadinami *glicerìdais*, nes juose yra 1,2,3-propantriolio (anksčiau vadinto gliceroliu).

Riebalai ir aliejai yra netirpūs vandenyje esteriai, nes jų molekulėse yra ilgų angliavandenilių grandinių. Pramonėje riebalai ir aliejai virinami su natrio hidroksido tirpalu. Vyksta hidrolizė. Ši reakcija vadinama *muĩlinimo reãkcija*. Esterių hidrolizė vyksta taip:



$$\begin{array}{l} CH_2{-}OCOC_{17}H_{35} \\ | \\ CH{-}OCOC_{17}H_{35} \\ | \\ CH_2{-}OCOC_{17}H_{35} \end{array} + NaOH \longrightarrow 3C_{17}H_{35}COONa + \begin{array}{l} CH_2{-}OH \\ | \\ CH{-}OH \\ | \\ CH_2{-}OH \end{array}$$

Natrio oktadekanoatas — 1,2,3-propantriolis



17.10 pav. Muilo ir ploviklio veikimas šalinant nešvarumus. Vandenyje ploviklio molekulės išsidėsto taip, kad nešvarumus (riebalus) apsupa nepolinė molekulės dalis, o su vandeniu sąveikauja polinė jos dalis.

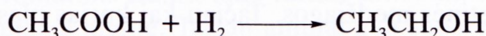


Taigi muilai yra ilgos grandinės riebalų rūgščių natrio druskos. Muile yra įvairių riebalų rūgščių druskų mišinys, nes skirtingos rūgštys sudaro riebalus ir aliejus. Muilas nusėsdinamas į reakcijos mišinį pridėjus natrio chlorido (valgomosios druskos).

Muilas kartu su vandeniu padeda pašalinti nešvarumus. 17.10 paveiksle pavaizduota, kaip veikia muilas.

17.3.5. Karboksirūgščių redukcija ir oksidacija

Ankstesniame skyrelyje sužinojome, kad karboksirūgštys susidaro oksiduojant alkoholius ir aldehidus. Oksidacija yra cheminė priešybė redukcijai. Taigi redukuojant karboksirūgštį gali susidaryti aldehidai ir galiausiai alkoholiai.



$$CH_3COOH + H_2 \longrightarrow CH_3CH_2OH$$

Tiesa, šiai reakcijai paprastai naudojamas ne vandenilis, bet stiprus redukcijos reagentas – ličio tetrahidroaliuminatas $LiAlH_4$.

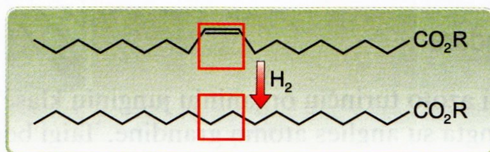
Svarbi yra ilgagrandžių (riebalų) nesočiųjų rūgščių dvigubojo ryšio C=C redukcija (vandenilio jungimasis prie dvigubojo cheminio ryšio) – taip gaunamas margarinas. Redukcijos metu nesočiosios rūgštys, kurių yra aliejuje tampa sočiosiomis, skysti riebalai tampa kietais (17.11 pav.).

Karboksirūgštys, išskyrus metano rūgštį, nesioksiduoja. Metano rūgštis turi tiek karboksigrupę, tiek karbonilgrupę. Pastaroji lengvai oksiduojasi, tačiau susidariusi anglies rūgštis nepatvari.

17.4. Karboksirūgštys, jų dariniai gamtoje ir naudojimas

Vaisių (pavyzdžiui, obuolių ar juodųjų serbentų) sultyse yra obuolių, citrinų ir kai kurių kitų rūgščių. Pažvelkite į gaiviojo gėrimo sudėtį – jame yra karboksirūgščių, jų druskų ir esterių: citrinų rūgšties, konservanto natrio benzoato, antioksidanto askorbo rūgšties.

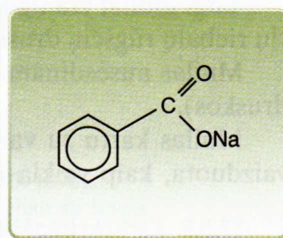
Benzenkarboksirūgštis stabdo bakterijų dauginimąsi, tačiau ji netirpsta vandenyje. Taigi ją būtų sunku naudoti maisto produktams. Paprastai į juos dedama karboksirūgščių kalio arba natrio druskų. Pavyzdžiui, natrio benzoatas tirpsta vandenyje; naudojamas kaip konservantas. Jo struktūra pavaizduota 17.12 paveiksle. Naudojant grynas riebalų rūgštis gaunamos įvairios medžiagos, pavyzdžiui, 9,12-oktadekadienkarboksirūgšties ličio druska yra vaistas nuo kasos vėžio. Polieste-



17.11 pav. Margarino gamyba.







a *b* *c*

17.12 pav. Šiuose gėrimuose (*a* ir *b*) yra natrio benzoato (*c*).

riai yra įprastos sintetinės medžiagos. Tačiau kai kurias plastikų savybes padeda pakeisti esteriai. Jie naudojami su polivinilchloridu, kad jis taptų lankstesnis. Iš šio plastiko gaminami langų rėmai. Jis yra kietas ir nelankstus. Maistas vyniojamas į polivinilchlorido plėvelę, kuri yra lanksti dėl plastifikatorių. Ją sudaro molekulės, išsidėsčiusios tarp ilgų plastiko molekulių taip, kad jos nebūtų smarkiai susijusios.

?

1 Pavaizduokite propano rūgšties pilną struktūrinę formulę:
a) parašykite reakcijos su vandeniu lygtį;
b) paaiškinkite, kaip skiriasi propano rūgšties ir 1-propanolio rūgštinės savybės.

2 Parašykite metilpropanoato gavimo reakcijos lygtį. Kaip vadinama tokia reakcija?

3 Parašykite reakcijos lygtį, kaip iš etano rūgšties gauti etanolį. Kaip vadinama tokia reakcija?

4 Parašykite etiletanoato hidrolizės šildant su natrio hidroksidu reakcijos lygtį.

5 Parašykite gamtinio aliejaus esterio muilinimo reakcijos lygtį. Alkilgrupes galima pažymėti raide R.

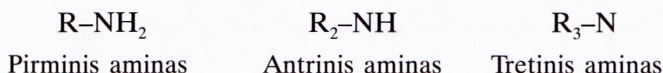
6 Pavaizduokite schemą, kurioje būtų nurodyta, kur naudojami esteriai. Suraskite esterių taikymo pavyzdžių.

18. AMINAI

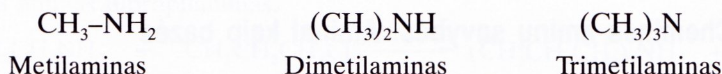
18.1. Aminų sandara

Aminai yra svarbi azoto turinčių organinių junginių klasė. Aminuose yra aminogrupė $-NH_2$, sujungta su anglies atomų grandine. Taigi bendroji aminų formulė $R-NH_2$. Aminai gali būti laikomi amoniako NH_3 dariniais, kuriame vienas vandenilio atomas pakeistas radikalu. Toks aminas vadinamas *pirminiu*. Toliau

keičiant kitus vandenilio atomus radikalais, gaunami *antrìniai* ir *tretìniai* aminai:



Taigi aminai skirstomi į pirminius, antrinius ir tretinius pagal tai, kiek alkilpakaitų prisijungę prie azoto atomo. Jei R yra metilradikalas, tai gaunami aminai yra vadinami metilaminais:



Radikalas gali būti aromatinis ciklas, tada turime *arilaminùs*. Visi trys vandenilio atomai pakeisti tretiniame amine. Tačiau aminai gali sudaryti ketvirtinius katijonus, kaip ir amonio NH_4^+ katijone, – tuo jie irgi panašūs į amoniaką, pavyzdžiui, $(CH_3)_4N^+Cl^-$ – tetrametilamonio chloridas.

Pirminiuose ir antriniuose aminuose tarp molekulių susidaro vandeniliniai ryšiai. Tarp tretinių aminų vandenilinių ryšių nebūna, tačiau jų azoto atomas gali dalyvauti susidarant vandeniliniam ryšiui. Trumpos grandinės aminai gerai tirpsta vandenyje, nes tarp amino ir vandens molekulių susidaro vandeniliniai ryšiai. Tačiau aminuose jie nėra tokie stiprūs kaip alkoholių ar rūgščių. Tai nesunkiai galima paaiškinti.

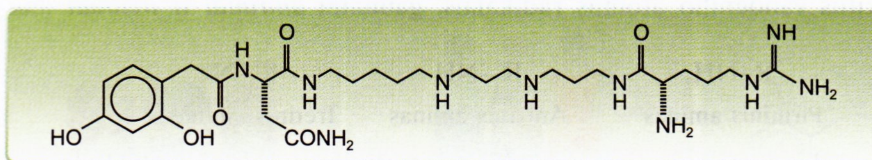
Aminai – vieni iš labiausiai paplitusių medžiagų gamtoje. Trimetilamino yra žuvų taukuose. Aminams būdingą aštrų kvapą galima pajusti žuvų parduotuvėje. Aminogrupė yra vaistuose, dažuose, plastikuose ir kitose svarbiose praktikoje medžiagose (18.1pav.).

Tiesa, dažnai gamtinių medžiagų molekulėse, be aminogrupės, yra dar ir kitų funkcinių grupių. Viena iš nuodingiausių žinomų medžiagų, kurią išskiria vorai, paralyžiuodami savo auką, pavaizduota 18.2. paveiksle.

CH_3, CH_3, N, CH_3 — CH_3, NH, CH_3 — $(CH_3)_2N$, O, S, N, H, NO_2, $NH(CH_3)$

Sulytas šuo — Silkės — Vaistai

18.1 pav. Aminai aplink mus.

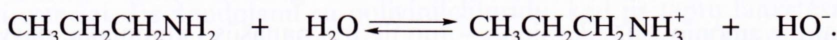




18.2 pav. Vorų išskiriamas junginys.

18.2. Cheminės aminų savybės. Aminai kaip bazės

Kadangi aminai savo sandara panašūs į amoniaką, jie pasižymi bazinėmis savybėmis. Vandeniniame tirpale vyksta tokia pusiausviroji reakcija:



$$CH_3CH_2CH_2NH_2 \quad + \quad H_2O \rightleftharpoons CH_3CH_2CH_2NH_3^+ \quad + \quad HO^-.$$

Susidaręs hidroksido jonas lemia bazines tirpalo savybes. Lakmusas amino tirpale nusidažo mėlynai. Kaip ir kitos bazės, jie reaguoja su rūgštimis. Tada susidaro druskos (18.3 pav.). Šiose reakcijose aminas iš rūgšties prisijungia H^+ joną.

Bazinės amino savybės priklauso nuo azoto atomo laisvosios elektronų poros, susidariusio teigiamojo jono patvarumo ir amino tirpumo.

Prisiminkite, kad alkilgrupės atiduoda elektronus. Kokią tai turi įtaką išvardytiems veiksniams, matyti nagrinėjant etilaminą ir dietilaminą. Etilaminas yra pirminis aminas. Jame yra viena alkilgrupė, stumianti elektronus azoto atomo link. Dietilaminas yra antrinis aminas. Jame dvi alkilgrupės stumia elektronus azoto link. Taigi azoto atomo laisvoji elektronų pora dietilamine yra lengviau paveikiama nei etilamine. Be to, dėl dviejų etilo grupių susidarančiame jone teigiamasis krūvis sumažėja labiau. Alkilgrupės yra atiduodančios elektronus. Trietilamino atveju svarbus veiksnys tampa tirpumas. Tretiniai aminai blogiau tirpsta vandenyje, nes trys alkilgrupės sumažina tretinių aminų tirpumą vandenyje.

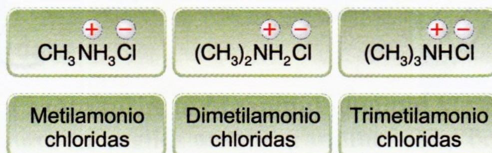
Palyginkite šių junginių bazines savybes:

Fenilaminas   Amoniakas   Etilaminas   Dietilaminas

⟶

Bazinės savybės stiprėja

Fenilaminas, kaip matote, yra silpnesnė bazė negu alkilaminai ar amoniakas. Amino grupės azoto atomo savybės išryškėja kitose aminų reakcijose.



18.3 pav. Aminų dariniai.

18.3. Aminų alkilinimas ir kitos reakcijos

Azoto atomas gali reaguoti su įvairiomis teigiamąjį krūvį turinčiomis dalelėmis, iš anglies, deguonies, azoto ar kitų atomų (ne tik H^+). Aminus galima gauti įvairiais būdais, pavyzdžiui, koncentruotą amoniako tirpalą etanolyje veikiant halogenalkanais.

$$CH_3CH_2CH_2Cl + NH_3 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2NH_2 + HCl$$

Tačiau susidaręs pirminis aminas toliau gali reaguoti su halogenalkanu (p. 32). Susidaro antrinis aminas dipropilaminas.

$$CH_3CH_2CH_2NH_2 + CH_3CH_2CH_2Cl \longrightarrow (CH_3CH_2CH_2)_2NH + HCl$$

Reakcijos tarp aminų ir halogenalkanų vadinamos *alkìlinimu*.

Kaip ir amoniake, susidariusiuose aminuose ties azoto atomu yra neigiamojo krūvio perteklius ir jis reaguoja su halogenalkanais. Aminai gali atakuoti anglies atomą, kurio elektroninis tankis sumažėjęs dėl halogeno atomo didesnio elektrinio neigiamumo. Paskui gali susidaryti tripropilaminas ir tetrapropilamonio druska. Taip vykstant šiai reakcijai susidaro aminų mišinys, todėl tai nėra tinkamas būdas gauti konkrečiam aminui.

Geresnis būdas aminams gauti – tai redukuoti nitrilus ar nitrojunginius.

$$CH_3CH_2CH_2C{\equiv}N \xrightarrow{H_2} CH_3CH_2CH_2CH_2NH_2$$

Aromatinius aminus galima gauti nitrobenzeną redukuojant alavu koncentruotoje druskos rūgštyje.

$$\underset{\text{Nitrobenzenas}}{C_6H_5NO_2} \xrightarrow{H_2} \underset{\text{Fenilaminas (anilinas)}}{C_6H_5NH_2}$$

Aminai gaunami ir nitrilo arba nitrojunginio bei vandenilio garus leidžiant pro nikelio katalizatorių.

Fenilaminas svarbus junginys dažų pramonėje. Tokie dažai gaminami reaguojant aromatiniams aminams su nitritine rūgštimi ir gautam produktui sąveikaujant su įvairiais reagentais (produktas – anilininiai dažai).

?

1. Išdėstykite iš eilės etilaminą, fenilaminą ir amoniaką pagal tai, kaip stiprėja bazinės savybės. Paaiškinkite šią seką.
2. Užbaikite šios reakcijos lygtį: $CH_3CH_2CH_2Br + NH_3$.
Parašykite, kokių sąlygų reikia parašytai reakcijai atlikti. Paaiškinkite, kodėl šiuo būdu sunku gauti aminus. Pasiūlykite tinkamą būdą nurodytam aminui gauti.
3. Nurodykite reagentus ir reakcijos sąlygas, kurių reikia, kad būtų gautas fenilaminas.
4. Parašykite lygtį reakcijos, kai gaunamas etilaminas iš chloretano.

19. POLIMERAI

Polimèrai **yra stambiamolekuliai junginiai, kurie yra sudaryti iš daug kartų pasikartojančių grandžių – monomerų.**

Mokydamiesi chemijos X klasėje jau susipažinome su kai kuriais polimerais: polietenu (polietilenu), kaučiuku ir kitais. Kaip susidaro polimerai, galime stebėti ir mes: dažant aliejiniais dažais susidaro skaidri niekur netirpstanti plėvelė. Aliejiniais dažais tapytos drobės nekinta šimtmečius. Polimerus pažįstame ir iš savo aplinkos: dažnai jie vadinami plastikais. Iki XX a. buvo žinomi tik gamtiniai polimerai: medvilnė, gamtinis kaučiukas, gintaras ir kiti. Bet jie negalėjo patenkinti išaugusių žmonijos poreikių: reikėjo naujų medžiagų, galinčių pakeisti medieną, natūralius pluoštus (medvilnę, liną, šilką, vilną), metalus. Dažų pramonei nebeužteko tik aliejaus ar gamtoje randamos vandenyje tirpios dervos gumiarabiko. Gumos gamybai trūko natūralaus kaučiuko.

Jau nuo XX a. pradžios prasidėjo milžiniškas dirbtinių polimerų gamybos bumas. Išmokta pagaminti tokius polimerus, kurie savo savybėmis pakeistų natūralias medžiagas. Pasaulyje pagaminama milijonai tonų polimerų, iš kurių gaminami įvairūs dirbiniai. Dabar polimerai yra neatsiejama mūsų gyvenimo dalis (19.1 pav.).

Polimerai gaunami dviem būdais: vykdant polimerizacijos arba polikondensacijos reakcijas. Polimerizacijos reakcijos pavyzdžiu galime laikyti polieteno gavi-



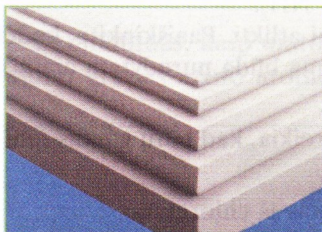
Polietenas



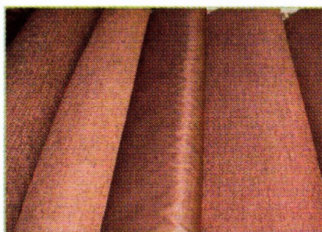
Polipropenas



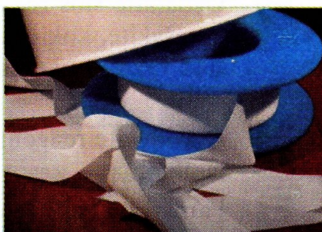
Polivinilchloridas



Polistirenas



Poliakrilo nitrilas

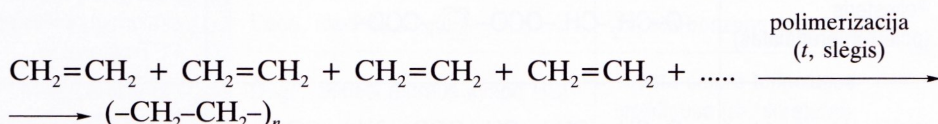


Teflonas

19.1 pav. Polimerų pavyzdžiai.



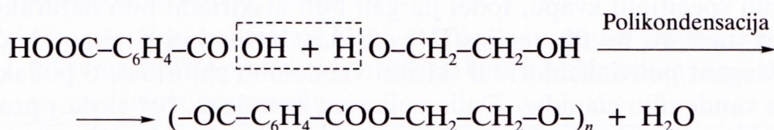
mą iš eteno (eteno molekulių jungimosi reakcija). Ši reakcija vyksta esant dideliam slėgiui (120–320 MPa) ir aukštai (apie 300 °C) temperatūrai. Kartais šis polimeras vadinamas aukšto slėgio polietenu. Jei į reakcijos mišinį įdedama katalizatorių, slėgį ir temperatūrą galima sumažinti, tačiau minėti katalizatoriai yra nuodingi, o toks polietenas netinka sąlyčiui su maisto produktais, iš jo gauti gaminiai naudojami tik pramonei. Etenas polimerizuojamas pagal lygtį:



$$CH_2{=}CH_2 + CH_2{=}CH_2 + CH_2{=}CH_2 + CH_2{=}CH_2 + \ldots \xrightarrow[(t,\ \text{slėgis})]{\text{polimerizacija}} (-CH_2-CH_2-)_n$$

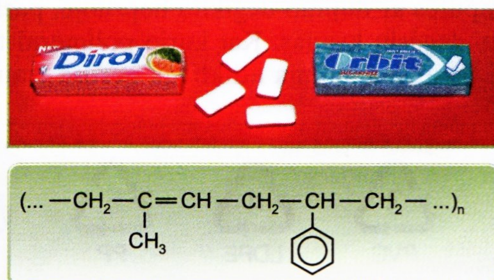
Polieteno pasikartojanti grandis yra $CH_2–CH_2$. Tokių pasikartojančių grandžių šiame polimere gali būti nuo keliasdešimt tūkstančių iki kelių milijonų. Analogiškai polimerizacijos reakcijomis gaminami ir kitokie polimerai. Kaitinant polimerus be oro galima jų depolimerizacija – ji vyksta susidarant pradiniam monomerui. Kartais sumaišomi keli skirtingi monomerai, tada gaunamas mišinys, vadinamas *kopolimerù*. Pavyzdžiui, taip gaunama kramtomoji guma iš kaučiuko ir stireno (19.2 pav.).

Kitas būdas polimerams gauti – kai du junginiai, kurie turi po dvi skirtingas funkcines grupes, jungiasi į ilgas grandines. Vykstant šioms reakcijoms susidaro pašalinis produktas. Tokios reakcijos vadinamos polikondensacijos reakcijomis. Pavyzdžiui, taip gaunama skaidriems buteliams gaminti naudojama medžiaga polietilentereftalatas (PET). Reakcijos metu dikarboksirūgštis jungiasi su dioliu (dihidroksiliniu alkoholiu). Klaipėdos rajone veikia šią žaliavą į gaminius perdirbanti gamykla.



$$HOOC-C_6H_4-CO\,\boxed{OH + H}\,O-CH_2-CH_2-OH \xrightarrow{\text{Polikondensacija}} (-OC-C_6H_4-COO-CH_2-CH_2-O-)_n + H_2O$$

Šio polimero grandžių skaičius siekia dešimtis tūkstančių. Svarbiausi polikondensacijos būdu gauti polimerai pateikti 19.1 lentelėje.



19.2 pav. Kramtomoji guma ir jos sandara.

19.1 lentelė

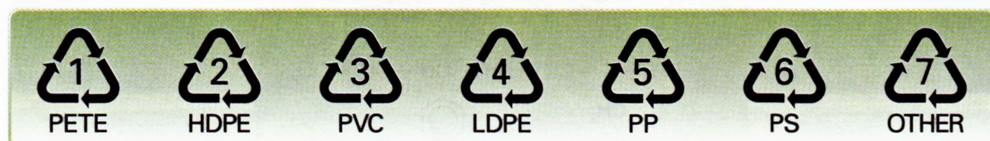
Svarbiausi polimerai, gauti polikondensacijos būdu

Polimeras	Formulė	Panaudojimas
Poliesteris (poletilentereftalatas)	$-O-CH_2-CH_2-OCO-C_6H_4-COO-$	Tekstilėje (lavsanas), skaidrioms plėvelėms, PET buteliai
Nailonas (poliamidas)	$-O-CH_2-(CH_2)_4-CH_2-OCO-(CH_2)_4-CO-$	Sintetinis pluoštas
Poliuretanas	$-C_6H_3(CH_3)-NH-COOCH_2-CH_2-CO-$	Izoliacinė medžiaga

Polimerai pasižymi skirtingomis savybėmis, tačiau turi vieną bendrą bruožą: gamtoje jie sunkiai suyra. Šiukšlynuose susikaupę polimerai nesuirę išliks šimtmečius. Jie naudojami vis plačiau, o gero utilizavimo (atliekų sunaikinimo) būdo iki šiol nėra sukurta. Ypač sunkiai ardomi yra seniau gaminti polimerai iš fenolio ir formaldehido (fenolformaldehidinės dervos). Pastaruoju metu imta gaminti plastikus – polimerus, kurie gali būti perlydomi, perdirbami. Tokiais plastikais yra polietenas (polietilenas), polistirenas (polistirolis) ir kt. Jie pažymėti specialiu ženklu, žyminčiu, kad polimeras gali būti perdirbamas (19.3 pav.).

Polimerus galima pažinti juos tirpinant ir deginant. Daugelis polimerų deginami pasižymi specifiniu kvapu, todėl jie gali būti atskiriami nuo natūralių. Deginimo metu susidaro ne tik anglies(IV) oksidas, bet ir kiti degimo produktai, pavyzdžiui, degant polivinilchloridui skiriasi vandenilio chloridas, o poliakrilatui – nuodingas vandenilio cianidas. Dalis polimerų nesudega, bet skyla į pradinius monomerus (depolimerizuojasi) ar nuodingus junginius. Štai kodėl gaisro atveju apsinuodijama ne tik dūmais, bet ir nuodingais polimerų skilimo junginiais.

Savarankiškai atlikite laboratorinį darbą ir atpažinkite polimerus (19.2 lentelė). Tam panaudokite arba mokytojo duotus pavyzdžius (granules), arba atkirptą gabaliuką iš polimerinio dirbinio. Degindami polimerą kurį laiką palaikykite jo gabalėlį spiritinės lemputės ar dujinio degiklio liepsnoje, paskui staigiai ištraukite ir nustatykite, koks degėsių kvapas. Kai kurie polimerai tirpsta organiniuose tirpikliuose, tačiau šį bandymą galima atlikti tik gerose traukos spintose.



19.3 pav. Plastikų, kurie tinka antrąkart perdirbti, žymėjimas.



19.2 lentelė

Polimerų atpažinimas

Polimeras	Degumas, degėsių kvapas	Tirpumas tirpikliuose
Polietenas	Dega, kvepia parafinu (žvake)	Niekur netirpsta
Polistirenas	Dega, hiacintų kvapas	Tirpsta benzene (nuodingas!)
Polivinilchloridas	Dega, skiriasi aštraus kvapo HCl	Tirpsta chloro turinčiuose tirpikliuose (dichloretane)
Nailonas	Lydosi ir anglėja	Tirpsta acetone



1 Paaiškinkite, kuo skiriasi polimerizacijos reakcijos nuo polikondensacijos reakcijų.

2 Parašykite propeno polimerizacijos reakcijos lygtį.

3 Parašykite poliamido nailono susidarymo lygtį iš 1,2-diaminoetano (etilendiamino) ir dikarboksirūgšties $HOOC–CH_2–CH_2–CH_2–CH_2–COOH$ (adipo rūgšties).

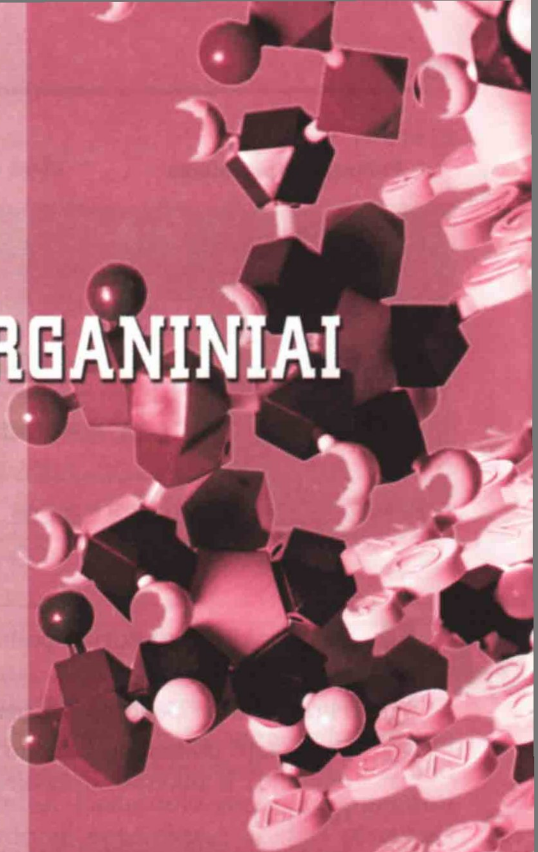
4 Surašykite polimerinius dirbinius, kuriuos rasite savo kuprinėje arba mokykliniame krepšyje.

5 Nustatykite, ar vienkartiniai puodeliai sudaryti iš polieteno ar polistireno. Paaiškinkite atlikto tyrimo eigą.

6 Kuo pavojingi polimerai? Kokius siūlytumėte būdus polimerinių dirbinių taršai sumažinti? Apytiksliai įvertinkite, kiek ir kokių polimerinių dirbinių išmeta jūsų šeima per savaitę.

IV SKYRIUS

GAMTINIAI ORGANINIAI JUNGINIAI







20. GYVYBĖS CHEMIJA

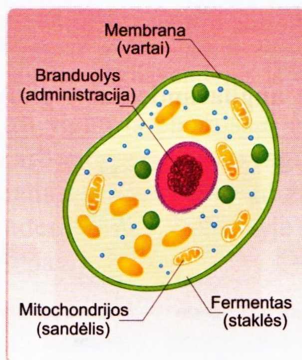
Gyvieji organizmai sudaryti iš įvairiausių medžiagų, kurios organizmui augant, maitinantis, kvėpuojant nuolat kinta. Taigi gyvybė yra viena iš chemijos nagrinėjamų sričių. Kuo labiau tyrėjai gilinasi į gyvybės procesus, tuo aiškesnė išvada, kad gyvybės procesai – tai daugybė gerai derančių cheminių ir fizikinių procesų. Kiekvienas biologijos dėsnis rodo cheminius kitimus, dažnai sudėtingą jų derinį. Kiekvieną gyvąją ląstelę galima palyginti su visiškai automatizuota chemine gamykla, turinčia žaliavų, įrenginių, energetinį ūkį, gaminamų produktų (20.1 pav.). Kartais ji pagamina tikslią savo kopiją arba ląstelės pasidalija į dvi. Gali būti ir taip, kad ląstelės skiriasi – dukterinės ląstelės nėra tapačios motininei. Kodėl ir kaip tai įvyksta, tiria šiuolaikinės biologijos ir chemijos specialistai.

Per biologijos pamokas jūs studijuojate bendrus gyvybės funkcionavimo pagrindus, dažnai nagrinėdami jas cheminiu lygmeniu. Ši vadovėlio dalis skirta pirmiausia tam, kad galėtumėte kuo geriau suprasti labai įdomias ir svarbias žmonijai gyvybės paslaptis. Žinios apie gyvosios gamtos chemines medžiagas bus naudingos jums ir kasdieniame gyvenime. Tos medžiagos yra mūsų maistas, apdaras, daugelis kitų mus supančių ir naudojamų daiktų, pavyzdžiui, popierius, ant kurio atspausdintas šis vadovėlis ir kitos knygos.

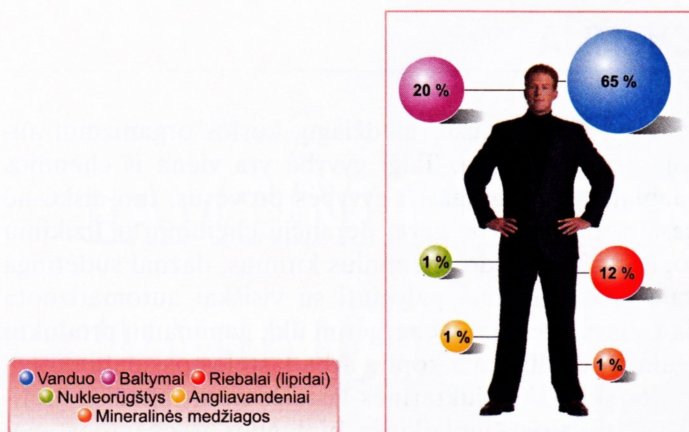
Gyvuosius organizmus daugiausia sudaro vanduo. Jo būna 50–80 %, kartais net per 90 %. Vandens kiekis priklauso nuo kūno dalies.

Suaugusio žmogaus smegenyse yra 77,4 % (kūdikio – net 89,7 %), kraujyje – 80,5 %. Sergant vandens kiekis mažėja arba didėja.

Sausojoje medžiagoje vyrauja keturių organinių junginių klasių atstovai: angliavandeniai, baltymai, nukleorūgštys, lipidai. Bendras jų kiekis dažniausiai yra daugiau kaip 95 % sausosios medžiagos (20.2 pav.). Šias keturias junginių klases toliau nagrinėsime atskirai.



20.1 pav. Ląstelės sandara.



20.2 pav. Žmogaus kūną sudarančios medžiagos.

Mažais kiekiais gyvuosiuose organizmuose randama daug labai įvairių cheminių junginių.

21. ANGLIAVANDENIAI

21.1. Angliavandenių sandara

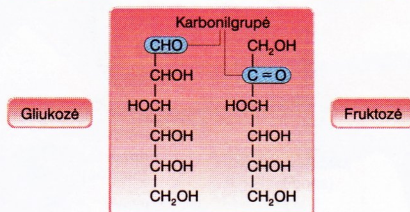
Angliavandenių bendroji formulė $C_n(H_2O)_m$.

Gerai žinomas angliavandenis yra gliukozė, kurios formulė $C_6H_{12}O_6$, atitinkanti formulę $C_6(H_2O)_6$. Kasdien vartojame kitą angliavandenį – cukrų. Jo empirinė formulė $C_{12}H_{22}O_{11}$, o ją galime išreikšti $C_{12}(H_2O)_{11}$.

Gamtoje daugiausia randama angliavandenių, turinčių molekulėje penkis arba šešis anglies atomus (n = 5, 6). Nagrinėjant struktūrines formules matyti, kad

angliavandeniuose yra kelios hidroksigrupės ir karbonilgrupė (21.1 pav.).

Du ypač paplitę gamtoje angliavandeniai – gliukozė ir fruktozė.

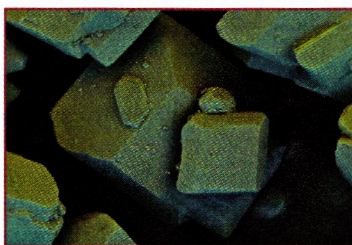


21.1 pav. Gliukozės ir fruktozės sandara.



Obuoliai	Kriaušės	Slyvos	Vyšnios	Vynuogės
1,7–2,2 %	2,2–3,5 %	3,5–4,0 %	4,7–5,5 %	8,1–8,2 %

21.2 pav. Gliukozės kiekis vaisiuose ir uogose.

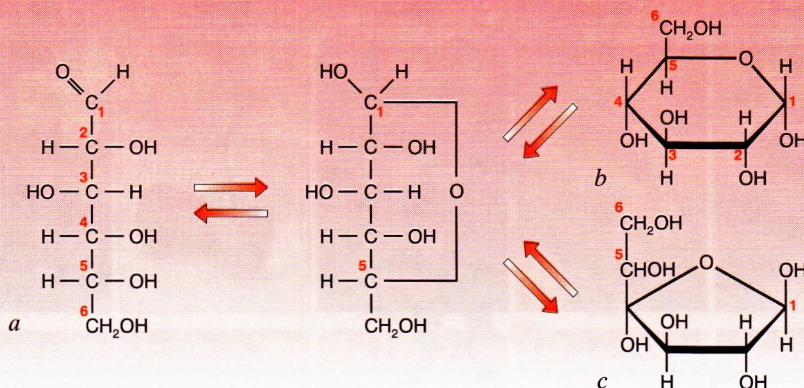


21.3 pav. Vynuogių cukrus.

Būdinga angliavandenių savybė yra saldus skonis. Gliukozė, randama daugelyje uogų ir vaisių, suteikia jiems saldų skonį (21.2 pav.). Vynuogių sultyse būna iki 21–25 % gliukozės. Lėtai garinant vynuogių sultis gaunama kristalinė gliukozė. Taip gauti stambūs gliukozės kristalai, primenantys ledo gabalus, vadinami vynuogių cukrumi, pardavinėjami pietų šalių turguje (21.3 pav.). Gliukozė ne tokia saldi kaip cukrus. Daugelis esate ragavę pusiau vaistą, pusiau saldumyną – gliukozės tabletes su vitaminu C. Sunkiems ligoniams į veną leidžiamas sterilus gliukozės tirpalas. Fruktozė – pagrindinė bičių medaus sudėtinė dalis. Meduje, be vandens, yra 50–60 % fruktozės, 30–40 % gliukozės ir nedideli kiekiai apie dvidešimt kitų angliavandenių. Fruktozė maždaug 1,5 karto saldesnė už įprastą cukrų. Tai saldžiausias angliavandenis iš visų, randamų gamtoje.

Karbonilgrupė >C=O yra viena iš chemiškai aktyviausių funkcinių grupių. Angliavandeniuose esanti karbonilgrupė gali reaguoti su savos molekulės hidroksigrupe susidarant penkianariui ar šešianariui žiedui. Prisiminkime karbonilinių junginių reakciją su vandeniu (16.2.2 skyrelyje). Pavyzdžiui, gliukozę galima užrašyti keliais būdais (21.4 pav.).

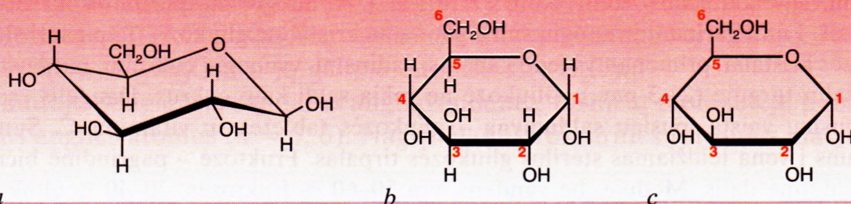
Ištirpinę gliukozę vandenyje gauname tirpale visų formų *a*, *b* ir *c* mišinį. Neciklinės *a* formos yra labai mažai (apie 0,002 %). Daugiausia yra šešianarį žiedą turinčios *b* formos (99,8 %). Penkianarį žiedą turinčios *c* formos kiekis 0,2 %. Kristalinė gliukozė visada yra *b* formos. Taigi gliukozės *b* forma yra pagrindinė.



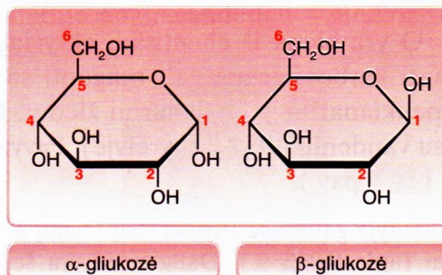
21.4 pav. Ciklinės gliukozės formos.

Iš tiesų gliukozės ir kitų angliavandenių žiedai nėra plokščios struktūros, ypač šešiakampis žiedas. Mes juos vaizduojame plokščius, kad būtų paprasčiau (21.5 pav.).

Gliukozės molekulėje hidroksigrupė, esanti prie pirmojo anglies atomo, skiriasi nuo visų kitų hidroksigrupių. Šios grupės nebūna neciklinėje gliukozės molekulėje, nes pirmasis anglies atomas priklauso aldehidinei grupei. Užsidarant žiedui ši hidroksigrupė gali būti ir virš žiedo, ir jo apačioje, t. y. gali egzistuoti dvi šešianarį žiedą turinčios gliukozės formos (21.6 pav.).



21.5 pav. Gliukozės žiedų vaizdavimas skeletinėmis formulėmis (*c* – supaprastintas variantas).



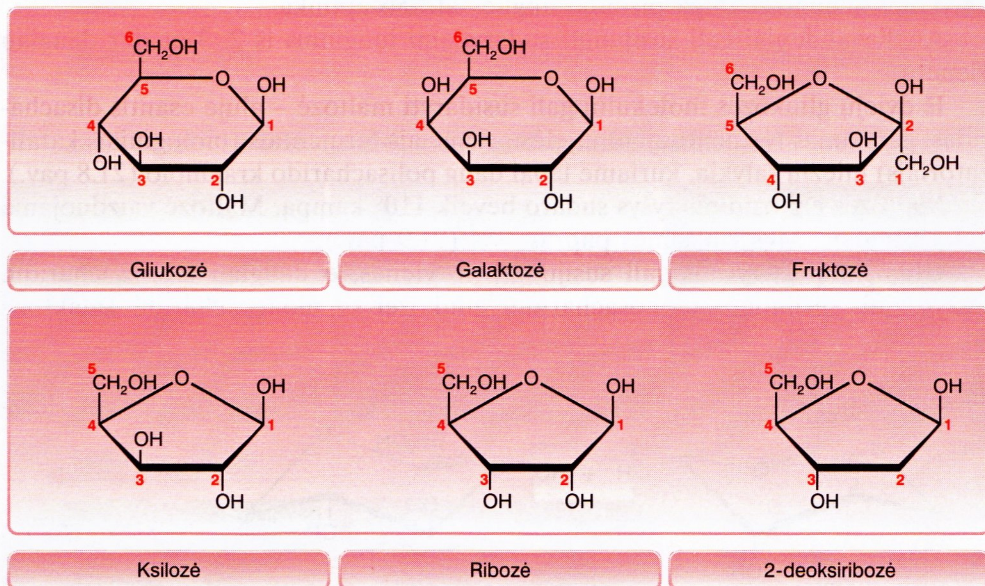
21.6 pav. Gliukozės formos.



Forma, kurioje ties pirmuoju anglies atomu esanti 1–OH grupė yra žiedo apačioje, vadinama α-gliukoze, kurioje virš žiedo – β-gliukoze. Svarbu žiedą vaizduoti taip, kad pirmasis anglies atomas būtų dešinėje pusėje. Jeigu molekulę kaip nors pasuksime ar apversime, pasikeis visų –OH grupių padėtys.

Ištirpinus gliukozę vandenyje ir tirpale nusistojus pusiausvyrai susidarys dvi formos, turinčios šešianarį žiedą, α-gliukozė (35 %) ir β-gliukozė (65 %).

Visi šie reiškiniai būdingi ir kitiems angliavandeniams. 21.7 paveiksle pateikiamos svarbesnių monosacharidų (angliavandenių) skeletinės formulės.



21.7 pav. Kai kurių svarbesnių angliavandenių molekulių erdvinės struktūrinės formulės.

?

1. Patikrinkite, ar galaktozės ir fruktozės molekulių sudėtis atitinka bendrą angliavandenių formulę $C_n(H_2O)_m$.
2. DNR molekulė sudaryta iš heterociklinės bazės, ribozės ir fosfato. Kokia yra angliavandenio ribozės molekulinė formulė ir koks yra vandens molekulių kartotinis?
3. Parašykite visų angliavandenių monosacharidų, pateiktų 20.7 paveiksle, molekulines formules.
4. Kokiems izomerams – struktūriniams ar erdviniams – priskirtumėte galaktozę ir gliukozę? Kuo skiriasi šie angliavandeniai?
5. Parašykite šešianarį ciklą turinčias α- ir β-galaktozės formules.
6. Parašykite penkianarį žiedą turinčias α- ir β-ribozės formules.

21.2. Disacharidai

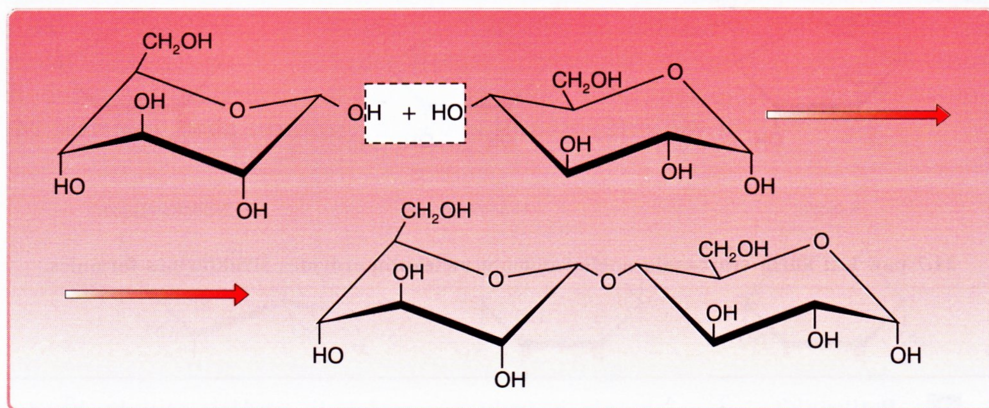
Hidroksigrupė, esanti prie pirmojo anglies atomo, skiriasi nuo kitų hidroksigrupių ne tik tuo, kad gali būti ir viršuje, ir apačioje žiedo plokštumos. Ji skiriasi ir savo cheminėmis savybėmis. Visos kitos gliukozės hidroksigrupės reaguoja taip pat kaip alkoholių hidroksigrupės. Pirmoji yra chemiškai aktyvesnė. Iš gliukozės formulės matyti, kad pirmasis anglies atomas sudaro ryšį su dviem deguonies atomais: su hidroksigrupės deguonimi ir su žiede esančiu deguonimi. Visi kiti anglies atomai sudaro ryšius tik su vienu deguonies atomu. Didesnį aktyvumą lemia skirtinga pirmojo anglies atomo aplinka.

Angliavandeniai gali susijungti sudarydami junginius iš 2, 3 ar dar daugiau vienetų.

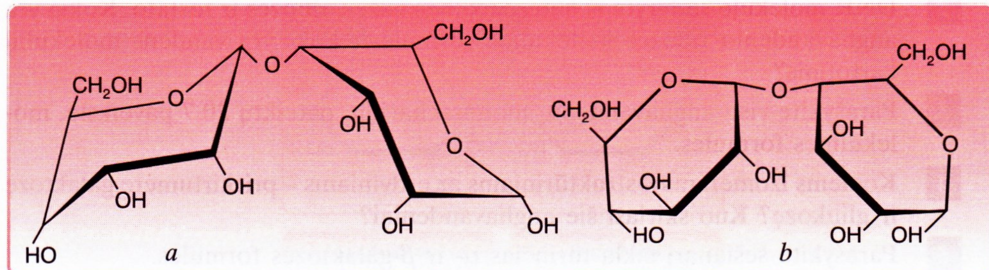
Iš dviejų gliukozės molekulių gali susidaryti maltozė – aluje esantis disacharidas, gaunamas fermentuojant mielėse esančiais fermentais (biologiniais katalizatoriais) miežių salyklą, kuriame labai daug polisacharido krakmolo (21.8 pav.).

Maltozės glikozidinis ryšys sudaro beveik 110° kampą. Maltozė vaizduojama keliais būdais. Mes rinksimės paprastesnį (21.9 pav.).

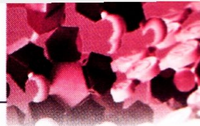
Glikozidiniais ryšiais gali susijungti ne vienas, o daugiau monosacharidų. Pavyzdžiui, susijungus monosacharidui gliukozei su monosacharidu galaktoze



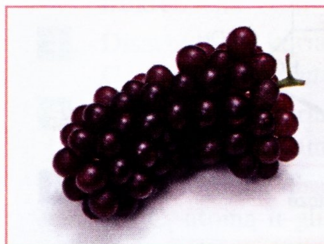
21.8 pav. Maltozės susidarymas.



21.9 pav. Maltozės formulės: *a* – tikslus vaizdavimas; *b* – supaprastintas vaizdavimas.



Monosacharidai

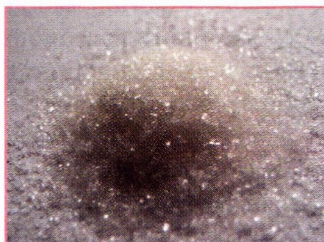


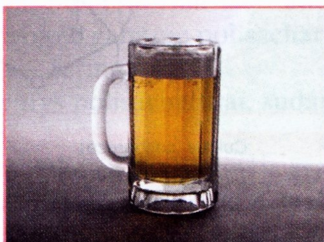


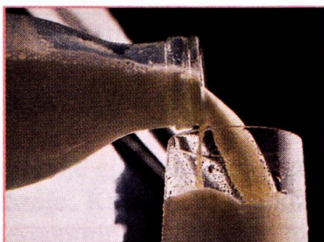


Gliukozė (vynuogės) | Fruktozė (medus) | Ribozė (DNR)

Disacharidai, trisacharidai, polisacharidai

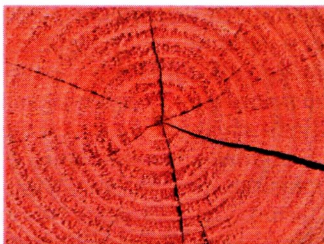






Sacharozė (cukrus) | Maltozė (alus) | Laktozė (pienas)







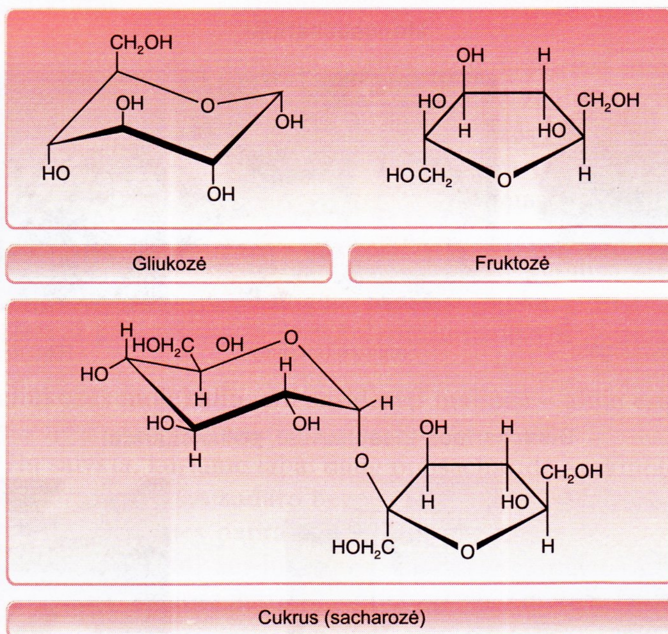
Krakmolas (bulvių arba kukurūzų) | Celiuliozė (popierius, mediena) | Chitinas (vėžių kiautas)

21.10 pav. Angliavandenių klasifikavimas.

susidaro disacharidas laktozė; iš gliukozės ir fruktozės gaunamas disacharidas sacharozė (cukrus). Susijungus dideliam skaičiui monosacharidų gaunami polisacharidai (21.10 pav.).

Laktozė vadinama pieno cukrumi, nes jos yra visų žinduolių piene. Karvės pienas turi 4,8 % laktozės, motinos pienas – 7 %.

Cukrus (mokslinėje literatūroje vartojamas pavadinimas „sacharozė“) yra disacharidas, sudarytas iš gliukozės ir fruktozės, susijungusių per aktyviąsias hidroksigrupes (21.11 pav.).



21.11 pav. Sacharozės susidarymas.

Paveiksle užrašytoje sacharozės formulėje fruktozė apsukta apie ašį, statmeną popieriaus plokštumai (plg. 21.7 pav.). Pirmasis ir antrasis fruktozės anglies atomas yra kairėje pusėje, o ne dešinėje. Visi pakaitai yra priešingose žiedo pusėse negu įprastiniu būdu užrašytoje fruktozės formulėje, pateiktoje 21.7 paveiksle.

Cukrus žinomas kiekvienam žmogui. Tai vienas iš pagrindinių maisto produktų. Mitybos specialistų rekomenduojama norma – 35 kg cukraus žmogui per metus. Grynu pavidalu dėdami į arbatą, kavą mes suvartojame tik nedidelę cukraus dalį. Daugiausia gauname per įvairius kepinius, uogienes, vaisvandenius.

Pasaulyje per metus pagaminama apie 100 mln. tonų cukraus. Naudojamos dvi žaliavos: cukranendrės ir cukriniai runkeliai. Cukranendrės auginamos pietų šalyse, kuriose šiltas ir drėgnas klimatas, cukriniai runkeliai – vidurio platumose. Cukranendrių stiebuose yra 15–20 % cukraus, cukrinių runkelių šaknyse 15–17 % cukraus. Cukrus išgaunamas susmulkintas žaliavas plaunant karštu vandeniu. Gautas tirpalas valomas, koncentruojamas, o cukrus kristalizuojamas.

Lietuvoje cukrus gaminamas iš cukrinių runkelių. Šiuo metu veikia trys cukraus įmonės (Kėdainiuose, Marijampolėje ir Panevėžyje). Per metus Lietuvoje pagaminama apie 120 000 tonų cukraus. Iškastų cukrinių runkelių ilgai laikyti negalima, nes iš pastovėjusių šaknų mažiau išgaunama cukraus. Gamybos periodas trunka tik 3–4 mėnesius per metus (paprastai spalio–gruodžio mėnesį). Taigi cukraus gamyba yra sezoninė.



1 Parašykite glikozido susidarymo jungiantis galaktozei su etilo alkoholiu reakcijos lygtį.

2 Koks junginys turi reaguoti su gliukoze, kad susidarytų laktozė? Parašykite reakcijos lygtį.



3 Susidarant glikozidams iš fruktozės, aktyvioji hidroksigrupė yra ne prie pirmojo anglies atomo. Paaiškinkite kodėl? Parašykite glikozido, kuriame yra fruktozė, pavyzdį.

4 Disacharidas, kuriame dvi gliukozės sujungtos β-glikozidiniu ryšiu tarp C_1 ir C_4 atomų, vadinamas celobioze. Parašykite jo formulę.

5 Disacharidas, kuriame dvi gliukozės sujungtos β-glikozidiniu ryšiu tarp C_1 ir C_2 atomų, vadinamas sefaroze. Parašykite jo formulę.

6 Kokia formulė disacharido, kuris gautųsi sujungus β-glikozidiniu ryšiu ksilozės C_1 atomą ir gliukozės C_3 atomą.

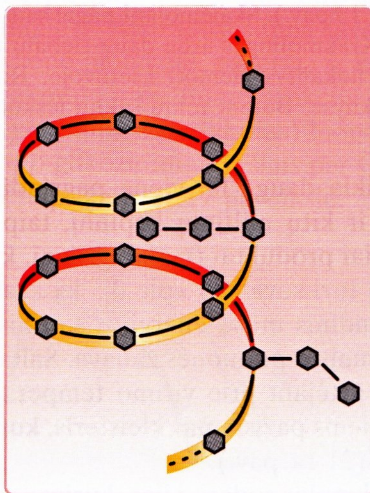
21.3. Polisacharidai

Polisacharidai – polimerai, susidarę iš daugybės monasacharidų molekulių. Polisacharidų molekulių dydis būna įvairiausias – nuo kelių dešimčių iki milijonų monosacharidų liekanų. Gyvojoje gamtoje polisacharidai sintetinami dalyvaujant gamtiniams katalizatoriams – fermentams.

Gamtoje ypač paplitę ir trys polisacharidai, sudaryti iš gliukozės: krakmolas, glikogenas ir celiuliozė.

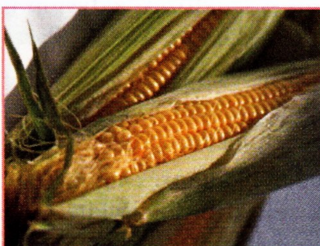
Krakmolas. *Krakmõlo* molekulės pagrindinėje grandinėje gliukozės sujungtos β-glikozidiniais ryšiais tarp C_1 ir C_4 atomų kaip maltozėje. Kas 20–30 grandžių molekulė šakojasi. Jei gliukozės liekaną pažymėsime šešiakampiu, krakmolo molekulės sandara atrodys taip, kaip parodyta 21.12 paveiksle.

Kaip matyti iš formulės, atšaka prisijungia prie pagrindinės krakmolo polimerinės grandinės β-glikozidiniu ryšiu tarp C_1 ir C_6 atomų. Krakmolo molekulėje būna iki 500 000 gliukozės liekanų.

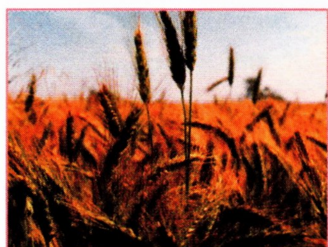


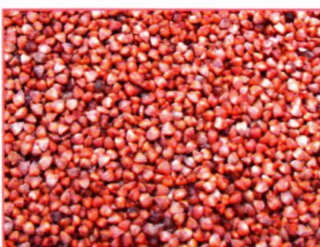
21.12 pav. Krakmolo molekulės sandara.

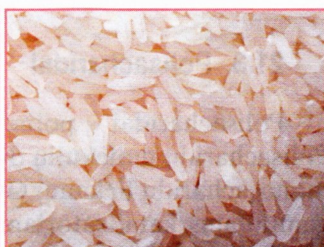

Bulvės


Kukurūzai


Kviečiai


Rugiai


Grikiai


Ryžiai

21.13 pav. Krakmolo turintys augalai.

Be šakotos struktūros polimero molekulių, krakmole yra nedaug (iki 20 %) visai nešakotų, linijinių molekulių.

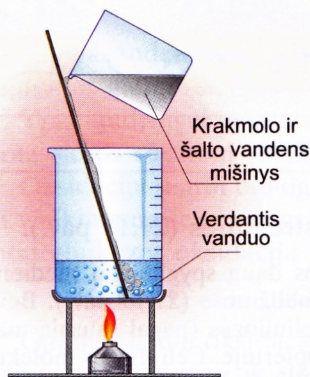
Krakmolo pavidalu daugelis augalų sukaupia maisto atsargą savo būsimai kartai arba grūduose (pavyzdžiui, javai) arba šakniagumbiuose (pavyzdžiui, bulvės). Iš javų daugiausia krakmolo yra kukurūzų grūduose (65 %), šiek tiek mažiau kviečiuose (60 %), rugiuose ir miežiuose (apie 50 %). Bulvės turi 16–17 % krakmolo, bet jose daug vandens (apie 80 %, o grūduose –14 %) (21.13 pav.). Skaičiuojant pagal sausąją masę bulvėse ne mažiau krakmolo negu grūduose. Krakmolingas arba daug riebalų turinčias žolių, krūmų, medžių sėklas lesa paukščiai, liekantys žiemoti Lietuvoje. Rudenį krakmolo susikaupia daugelio laukinių augalų šaknyse. Būtent tokių šaknų ieškodami šernai rausia miškų ir laukų žemę.

Žmogui krakmolo reikia daug. Tai viena pagrindinių maisto medžiagų. Jį mes gauname iš duonos ir kitų miltinių kepinių, taip pat iš bulvių patiekalų. Krakmolo turi visi grūdiniai produktai (ryžiai, grikiai, kukurūzai). Pagal mitybos normas žmogus per dieną turi suvalgyti apie 0,5 kg krakmolo ir kitų virškinamų angliavandenių. Tai pagrindinis mūsų energijos šaltinis.

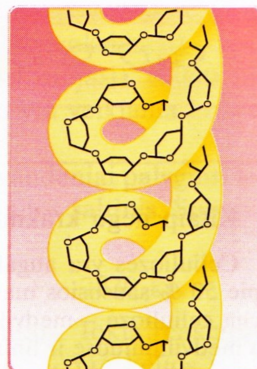
Krakmolas yra svarbi maisto pramonės žaliava. Šaltame vandenyje krakmolas netirpsta. Bet pašildžius, artėjant prie virimo temperatūros, ištirpsta. Susidaro klampus tirpalas, gerai visiems pažįstamas kleisteris, kurį galite pasigaminti patys (taip verdamas kisielius) (21.14 pav.).

Dėl savo sandaros krakmolas sudaro vijas, kuriose yra 6–7 gliukozės liekanos (21.15 pav.).

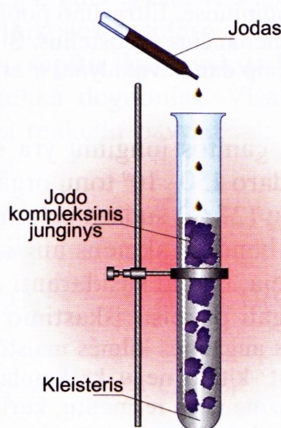




21.14 pav. Kleisterio susidarymas.



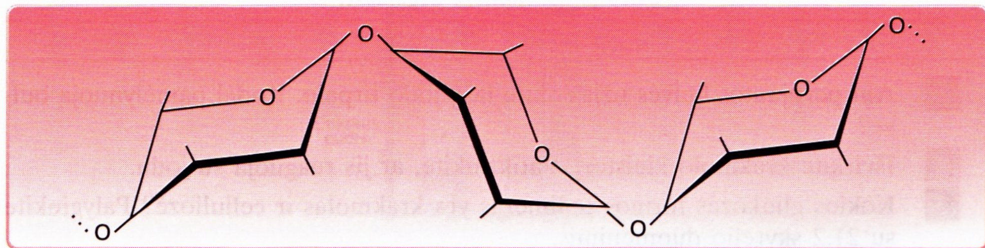
21.15 pav. Erdvinė krakmolo sandara.



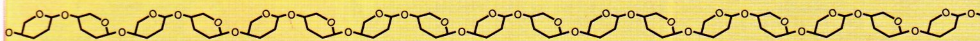
21.16 pav. Krakmolo atpažinimas jodu.

Į tokias vijas gali įsiterpti jodo molekulė. Tarp jodo ir krakmolo susidaro kompleksas, kuris nėra junginys. Atsiradusi silpna sąveika tarp jodo ir krakmolo, kurio vijoje yra įsiterpusi jodo molekulė, paverčia šį kompleksą tamsiai mėlynos spalvos medžiaga. Tai krakmolo atpažinimo reakcija (21.16 pav.).

Celiuliozė. *Celiuliòzė* yra linijinis (nešakotas) biopolimeras, sudarytas iš gliukozės molekulių, sujungtų β-glikozidiniais ryšiais per C_1 ir C_4 atomus. Jos formulę paprasčiausia užrašyti taip, kaip 21.17 paveiksle.



21.17 pav. Celiuliozės struktūra.



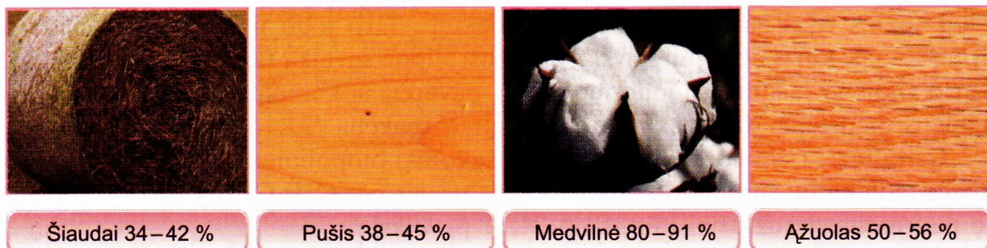
21.18 pav. Erdvinė celiuliozės struktūra.

Kitaip negu krakmolas, celiuliozė yra linijinės struktūros (21.18 pav.).

Celiuliozės yra augalinių ląstelių sienelėse. Ypač jos daug spygliuočių medienoje (apie 50 % sausosios masės), kiek mažiau lapuočiuose medžiuose (21.19 pav.). Beveik gryna celiuliozė – medvilnės vata. Daugiau kaip 90 % celiuliozės (pagal sausąją masę) yra medvilniniuose ir lininiuose audiniuose, filtravimo popieriuje. Celiuliozės molekulės augaluose susisukusios į virvę primenančius pluoštelius. Šie suteikia mechaninio atsparumo ląstelių sienelėms, panašiai kaip daugiavijai lynai ir armatūra statybinėse konstrukcijose.

Celiuliozės iš visų gyvosios gamtos junginių yra daugiausia. Vykstant fotosintezei Žemėje per metus susidaro $150 \cdot 10^9$ tonų organinių medžiagų (sausosios masės). Iš to kiekio $40 \cdot 10^9$ tonų (27 %) sudaro celiuliozė. Galima palyginti, kad per metus Žemėje išgaunamas bendras akmens anglies, naftos ir gamtinių dujų kiekis yra apie $10 \cdot 10^9$ tonų. Deja, naujai susidaranti celiuliozė, kaip ir visa biomasė, yra išsklaidyta, todėl negali pakeisti iškastinio kuro.

Su daržovėmis, duona ir kitais augalinės kilmės maisto produktais žmonės kasdien suvartoja nemažai celiuliozės. Bet, kitaip negu krakmolas, ji nesuvirškinama ir nėra energijos šaltinis. Žmogaus organizme nėra fermentų, kurie katalizuotų celiuliozės hidrolizę. Celiuliozę sugeba suvirškinti žolėdžiai gyvūnai (pavyzdžiui, karvės), kai kurie vabzdžiai (pavyzdžiui, kolorado vabalai), mikroorganizmai.



21.19 pav. Celiuliozė augaluose.



1. Ant perpjautos bulvės užlašinkite lašą jodo tirpalo. Kodėl pamėlynuoja bulvė?
2. Išvirkite krakmolo kleisterį. Patikrinkite, ar jis reaguoja su jodu.
3. Kokios gliukozės formos polimeras yra krakmolas ir celiuliozė? Palyginkite su 21.2 skyrelio duomenimis.
4. Užrašykite angliavandenio krakmolo molekulinę formulę.



21.4. Cheminės angliavandenių savybės

Angliavandeniams, kaip organiniams junginiams, būdinga oksidacija. Angliavandenius galima deginti, iš pradžių jie ruduoja (karamelizuojasi), vėliau sudega. Ypač audringai vyksta oksidacija, kai cukraus pudra yra veikiama koncentruota sieros rūgštimi (21.20 pav.).

Oksidacija svarbi biologiniu požiūriu. Kadangi angliavandeniai palyginti lengvai virškinami, jie yra pagrindinė maisto medžiaga, energijos šaltinis. Supaprastintai gliukozės oksidaciją galima parašyti taip:



$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \longrightarrow 6CO_2 + 6H_2O + 2830 \text{ kJ.}$$

Galima dalinė oksidacija, kuri vyksta veikiant fermentais. Tokia reakcija yra rūgimas, kurio metu iš gliukozės susidaro įvairūs junginiai. Yra kelios rūgimo rūšys: alkoholinis bei pienarūgštis, kuris vyksta be oro, ir actarūgštis, vykstantis, kai į reakcijos terpę patenka deguonies. Visais atvejais reakcijas katalizuoja mielių fermentai. Rūgimo reakcijų pavyzdžiai:

a) alkoholinis rūgimas:



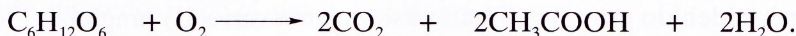
$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2CO_2 + 2C_2H_5OH;$$

b) pienarūgštis rūgimas:



$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2CH_3CH(OH)COOH;$$

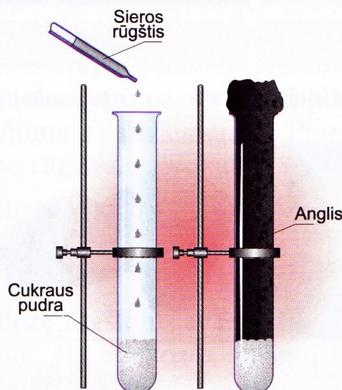
c) actarūgštis rūgimas:



$$C_6H_{12}O_6 + O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 2CH_3COOH + 2H_2O.$$

Ankstesniuose skyreliuose susipažinome su angliavandenių sandara. Iš jos matyti, kad angliavandenių savybes lemia funkcinės hidroksigrupės ir karbonilgrupės. Todėl kitas chemines angliavandenių savybes galima suskirstyti taip:

1. Hidroksigrupės savybės, būdingos polihidroksiliams alkoholiams.
2. Karbonilgrupės savybės (jei karbonilgrupė nesujungta glikozidiniu ryšiu).
3. Glikozidinio ryšio cheminės savybės.



21.20 pav. Cukraus pudros ir koncentruotos sieros rūgšties sąveika.



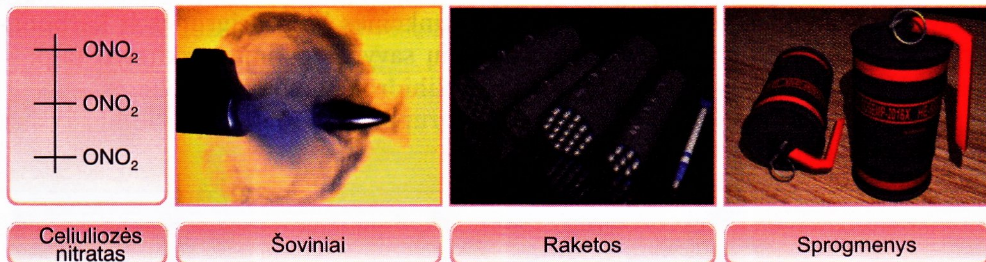
21.21 pav. Vario(II) hidroksido kompleksas su gliukozės tirpalu.

Šarminiame tirpale gliukozė su vario(II) hidroksidu sudaro kompleksinį junginį, kuris pasižymi ryškia mėlyna spalva (21.21 pav.). Apie tokius kompleksus kalbėjome nagrinėdami glicerolio savybes (p. 62).

Hidroksigrupei būdingos visos alkoholių savybės. Vykstant esterio susidarymo su azoto rūgštimi reakcijai iš celiuliozės galima gauti celiuliozės nitratą (dar vadinamą nitroceliuliozė). Tai bedūmis parakas, reikalingas raketoms, šoviniams (21.22 pav.).

Celiuliozę veikiant etano (acto) rūgštimi, gaunamas sintetinis pluoštas – triacetilceliuliozė. Toks dirbtinis pluoštas, naudojamas audiniams, kartais vadinamas *dirbtiniù šilkù*. Jis nedegus, o maišant siūlus su natūraliais pluoštais (medvilne, šilku ir pan.) gaunami atsparūs, gražūs audiniai (21.23 pav.).

Karbonilgrupė taip pat turi būdingas savybes. Pavyzdžiui, gliukozės karbonilgrupė (aldehido grupė) gali būti oksiduojama vario(II) junginiais. Tokią reak-

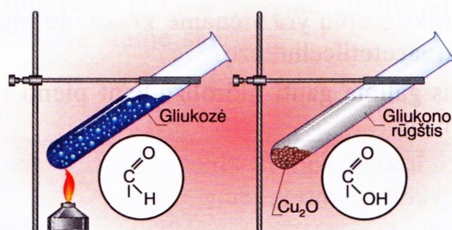


21.22 pav. Celiuliozės nitratas ir jo naudojimas.

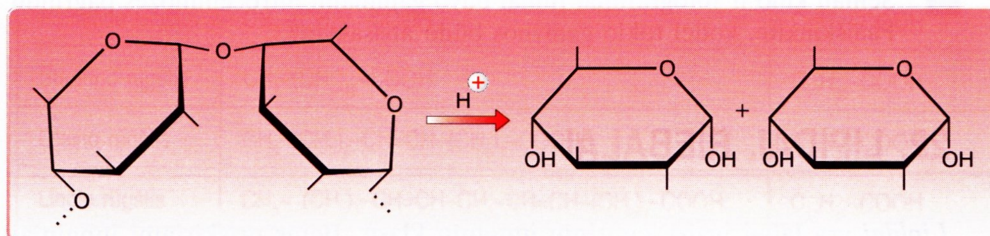


21.23 pav. Acetilceliuliozė ir jos naudojimas.





21.24 pav. Gliukozės oksidacija vario(II) junginiais.



21.25 pav. Krakmolo rūgštinė hidrolizė.



ciją aptarėme nagrinėdami aldehidų savybes (reakcijos metu iškrinta rudos vario(I) oksido nuosėdos) (21.24 pav.). Reakcijos schema:

Gliukozė + Vario(II) junginys ⟶ Gliukono rūgštis + Vario(I) oksidas.

Ypač svarbios glikozidinio ryšio reakcijos. Pirmiausia dėl glikozidinių ryšių išnyksta angliavandenių karbonilgrupės savybės. Kita vertus, glikozidinis ryšys nesunkiai išardomas, kai veikiamas rūgštimis arba fermentais (21.25 pav.).

Jei krakmolas šildomas su praskiestomis rūgštimis (druskos, sieros ar kt.), ỹra polimerų grandinė – vyksta hidrolizė.

Atlikus hidrolizę iki galo galima gauti gliukozę. Bet paprastai procesas užbaigiamas anksčiau. Iš krakmolo gaunamas tirštas, medų primenantis gelsvas skystis, vadinamas *gliukòzės sìrupu*. Jame, be gliukozės, yra disacharidų, trisacharidų ir stambesnių krakmolo irimo produktų. Iš gliukozės sirupo gaminami saldainiai, konditerijos gaminiai, vaisvandeniai. Pramoninei krakmolo hidrolizei paprastai naudojamos ne rūgštys, o biokatalizatoriai – fermentai.

Dalinė krakmolo hidrolizė vyksta iš miežių salyklo (daigintų miežių grūdų) gaminant alų. Reakciją katalizuoja mielių fermentai. Baigiantis reakcijai susidaro disacharidas maltozė (žr. 21.9 pav.).

Hidrolizuojant celiuliozę rūgštimis ar fermentais galima gauti gliukozę. Nors celiuliozės yra labai daug, šis gliukozės gavimo būdas nėra toks geras, kaip krakmolo hidrolizė. Celiuliozę sunkiau gauti gryną negu krakmolą, ji sunkiau hidrolizuojasi. Dėl iki galo nevykstančios hidrolizės gaunami disacharidai, trisacharidai, kurių maistinė vertė mažesnė negu gliukozės.



1. Kiek laisvų hidroksigrupių yra viename krakmolo molekulės fragmente. Ar galima gauti tetraacetetilceliuliozę?
2. Kokius junginius galima gauti hidrolizuojant pieno cukrų – laktozę? Parašykite reakcijų lygtį.
3. Kaip galima būtų įrodyti, kad rūgštinės hidrolizės metu iš krakmolo gaunama gliukozė? Sudarykite tyrimo schemą.
4. Namie apžiūrėkite drabužių audinių etiketes. Raskite acetatinio pluošto turinčių gaminių.
5. Seniau kino ir fotografiniai filmai buvo gaminami nitroceliuliozės pagrindu. Paaiškinkite, kodėl tokio gamybos būdo atsisakyta?



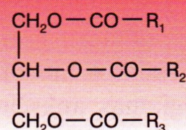
22. LIPIDAI. RIEBALAI

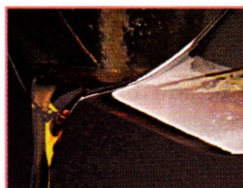
Lipìdai yra labai įvairi gamtinių junginių klasė. Jiems priskiriami junginiai, kurie netirpsta vandenyje, bet tirpsta organiniuose tirpikliuose (pavyzdžiui, benzine). Dažniausiai tai yra hidrofobiniai angliavandenilių dariniai. Lipidai yra daugumos ląstelių membranų sudedamoji dalis. Tai energijos kaupimo šaltinis ląstelėse. Negalima užrašyti kokios nors bendros cheminės lipidų formulės. Dėl cheminės sudėties lipidams priklauso keletas organinių junginių tipų: riebalai, vaškai, fosfolipidai, steroidai ir kt. (22.1 pav.).

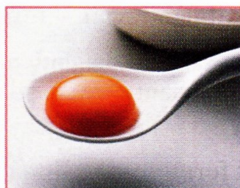
Geriausiai žinomi riebalai. Kitų lipidų savybes nagrinėsime tolesniuose skyreliuose.

22.1. Riebalų sandara

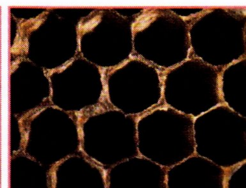
X klasėje šiek tiek susipažinome su riebalais. Apie juos kalbėjome nagrinėdami karboksirūgštis. Riebalai yra glicerolio ir riebalų rūgščių esteriai, turintys bendrą formulę (žr. dešinėje). Čia R_1, R_2, R_3 yra sočiųjų arba nesočiųjų angliavandenilių liekanos.




Riebalai


Fosfolipidai


Steroidai


Vaškas

22.1 pav. Lipidų pavyzdžiai.



Riebalų rūgštys sudarytos iš 12 ir daugiau anglies atomų. Apie kai kurias iš jų (22.1 lentelė) kalbėsime šiame skyriuje.

22.1 lentelė

Riebalų rūgštys

Riebalų rūgštis	Cheminė formulė	Molekulinė formulė
Lauro rūgštis	$CH_3-(CH_2)_{10}-COOH$	$C_{11}H_{23}-COOH$
Palmitino rūgštis	$CH_3-(CH_2)_{14}-COOH$	$C_{15}H_{31}-COOH$
Stearino rūgštis	$CH_3-(CH_2)_{16}-COOH$	$C_{17}H_{35}-COOH$
Oleino rūgštis	$CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$	$C_{17}H_{33}-COOH$
Linolo rūgštis	$CH_3-(CH_2)_4-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$	$C_{17}H_{31}-COOH$
Linoleno rūgštis	$CH_3-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-$ $-(CH_2)_7-COOH$	$C_{17}H_{29}-COOH$

Nuo sudėtyje esančių sočiųjų ir nesočiųjų riebalų rūgščių santykio priklauso, kokie bus riebalai – skysti ar kieti. Skysti riebalai vadinami *aliẽjumi*. Sočiųjų riebalų rūgščių glicerolio triesteriai yra kietos medžiagos, nesočiųjų ir polinesočiųjų – skystos (aliejai). Augaluose daugiausia yra aliejų, o gyvulinės kilmės riebalai kieti.

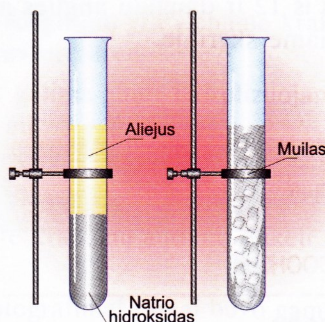
Riebalai yra svarbi maisto medžiaga. Tai pati kaloringiausia maisto medžiaga. Organizmas kaupia riebalus kaip maisto atsargas (tarsi maisto sandėlius). Deja, tai sukelia nutukimą. Dėl to išsivysto širdies ir kraujagyslių ligos. Todėl ypač svarbu taisyklingai maitintis, o nereikalingus riebalus „sudeginti“ sportuojant.

22.2. Cheminės riebalų savybės

17.3 skyrelyje nagrinėjome esterių hidrolizės reakcijas, muilo gamybą. Stebėkite mokytojo atliekamą bandymą, kurio metu bus gaunamas muilas.



Bandymas. *Į mėgintuvėlį įpilta nedaug koncentruoto natrio hidroksido tirpalo. Įpilama tiek pat aliejaus. O paskui – truputis etanolio. Mėgintuvėlis užkemšamas guminiu kamščiu ir smarkiai suplakamas. Pastebėsite, kad susimaišius sluoksniams gaunama kietoji medžiaga. Nesunku pastebėti (paplakus su vandeniu gaunamos putos), kad tai muilas (22.2 pav.). Tiesa, jo naudoti negalima, nes jis turi labai daug natrio hidroksido, kuris yra ėsdinantis ir galintis nudeginti odą.*



22.2 pav. Greitas muilo gavimo būdas mėgintuvėlyje.

Muilas nuo seno gaminamas panašiu principu – hidrolizuojant riebalus (žr. 17.3.3). Kitas vertingas šios hidrolizės reakcijos produktas yra glicerolis, apie kurį kalbėjome 15 skyrelyje.

Nuo seno žinoma viena aliejaus savybė: sumaišytas su medžiagomis, spartinančiomis polimerizaciją, aliejus kietėja, gaunama skaidri kieta plėvelė. Labiausiai tam tinka sėmenų aliejus, maišytas su švino(III, IV) oksidu (šis mišinys vadinamas *pòkostu*). Šiuo būdu gaminami aliejiniai dažai. Polimerizacija vyksta dėl dvigubųjų cheminių ryšių. Į aliejaus sluoksnį įmaišoma spalvotų netirpstančių neorganinių medžiagų – pigmentų. Aliejumi tapytos drobės dar ir dabar džiugina meno gerbėjus, nors šioms drobėms jau keli šimtai metų. Ilgainiui aliejaus sluoksnis trūkinėja, jį nepaprastai sunku restauruoti.



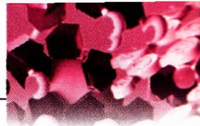
1. Parašykite tripalmitato ir tristearato sutrumpintąsias struktūrines formules.
2. Parašykite lygtį reakcijos, kai iš tristearato gaminamas muilas.
3. Apskaičiuokite, kiek gramų muilo galima gauti iš 100 g saulėgrąžų aliejaus, jeigu jame yra 70 % trioleto ir 20 % trilinoleato (linolio rūgšties esterio).

22.3. Kiti lipidai

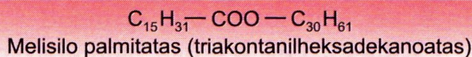
Vaškaĩ yra į riebalus išoriškai panašios medžiagos, bet kietesnės, turinčios aukštesnę lydymosi temperatūrą. Pagal cheminę sudėtį vaškai yra riebalų rūgščių ir ilgos grandinės alkoholių esteriai.

Kambario temperatūroje visi vaškai kieti. Kitaip nei riebalai, vaškai nekaupiami organizme kaip maistinės medžiagos, o dažniausiai turi apsauginę funkciją. Plonu vaško sluoksniu gali būti padengti augalų lapai, stiebai, vaisiai. Dėl to augalai mažiau išgarina vandens, taip pat jie yra apsaugoti nuo kenksmingų mikroorganizmų. Obuoliai, kurių žievelė pasidengusi vašku, ilgiau išsilaiko. Kai kurių gyvūnų organizmas gamina vašką kailiui ar odai apsaugoti. Avies vilna padengta vašku, kuris vadinamas *lanolinù*.

Geriausiai mums pažįstamas bičių vaškas, iš kurio gaminami koriai medui laikyti. Pagrindinė bičių vaško sudedamoji dalis, sudaranti apie trečdalį vaško masės, yra palmitino rūgšties ir melisilo alkoholio ($C_{30}H_{61}OH$) esteris (22.3 pav.).







22.3 pav. Pagrindinė bičių vaško sudedamoji dalis.

Dar apie trečdalį vaško masės sudaro šio junginio analogai, atitinkantys bendrąją formulę R–COO–R′ su kitokio ilgio liekanomis R, R′. Be to, bičių vaške yra laisvųjų karboksirūgščių, ilgagrandžių angliavandenilių, dažiklių, kvapiųjų medžiagų. Pagrindiniai kitų vaškų komponentai taip pat yra ilgagrandžių vienhidroksilių ar dihidroksilių alkoholių ir sočiųjų riebalų rūgščių esteriai.

Iš bičių vaško nuo seno gaminamos žvakės. Avių vilnos vaško lanolino ir kai kurių kitų vaškų dedama į medicininius tepalus, kosmetinius kremus (22.4 pav.).

Steroidai. *Steròidais* vadinami junginiai, kurių molekulėse yra keturi ciklai (22.5 pav.).

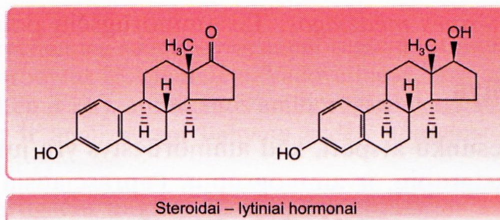
Steroidams priklauso daug biologiškai svarbių junginių (vitaminas D, dalis hormonų, tulžies rūgštys). Svarbiausias steroidas yra *cholesteròlis* (22.6 pav.).

Apie šį junginį rašoma labai įvairiai. Cholesterolio randama visose žmogaus ir gyvūnų ląstelėse, jis būtinas gyvybei normaliai funkcionuoti. Žmogaus orga-



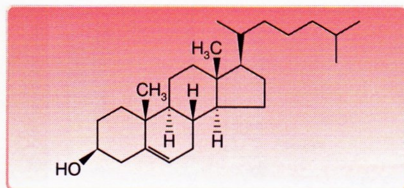


22.4 pav. Kosmetinės priemonės, kuriose yra vaško.



Steroidai – lytiniai hormonai

22.5 pav. Steroidų skeletinės formulės.



22.6 pav. Cholesterolio skeletinė formulė.

nizme (kai masė 65 kg) yra apie 250 g cholesterolio. Pavyzdžiui, mažiems vaikams, nėščioms moterims cholesterolis yra būtinas. Tik dalis cholesterolio patenka su maistu, kitą dalį organizmas pasigamina pats. Kita vertus, cholesterolio perteklius gali būti sveikatos sutrikimų priežastis. Gaminami ir nuolat reklamuojami maisto produktai, turintys sumažintą cholesterolio kiekį. Cholesterolio perteklius nusėda ant kraujagyslių sienelių ir taip sumažina jų elastingumą (tada susergama ateroskleroze).



1. Parašykite svarbiausios bičių vaško sudedamosios dalies hidrolizės reakcijos su natrio hidroksidu lygtį.
2. Panagrinėkite skalbimo miltelių sudėtį, nurodytą ant pakelio. Kurios iš nurodytųjų medžiagų gali būti priskiriamos paviršinio aktyvumo medžiagų klasei?
3. Majonezas gaminamas maišant kiaušinio trynius (arba kiaušinių miltelius), aliejų ir actą. Dažnai į majonezą dedama lecitino. Paaiškinkite kodėl.
4. Muilo tirpalo pH yra šarminėje skalėje (pH = 10), o šampūno neutralioje (pH = = 5,5). Paaiškinkite šį skirtumą.



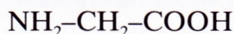
23. BALTYMAI

Baltymai yra pati svarbiausia gamtinių junginių klasė. Medžiagų cheminės reakcijos gyvuosiuose organizmuose vyksta veikiant biologiniams katalizatoriams, vadinamiems *fermeñtais*. O visi fermentai pagal cheminę sudėtį priklauso baltymų klasei. *Baltymaĩ* – svarbi gyvųjų organizmų statybinė medžiaga. Plaukai, nagai, raumenys, oda sudaryti iš baltymų.

Baltymai – *polimèrinės mẽdžiagos*. Tai aminorūgščių polimerai.

23.1. Aminorūgštys

Iš pavadinimo nesunku atspėti, kad aminorūgštys yra junginiai, kurių molekulėse yra ir karboksigrupių, ir aminogrupių. Paprasčiausia aminorūgštis:

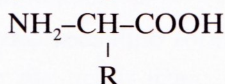


$$NH_2–CH_2–COOH$$

Glicinas, arba aminoacto rūgštis



Iš viso baltymuose randama 20 aminorūgščių. Viena iš jų – *glicìnas*. Baltymuose randamas aminorūgštis galima pavaizduoti bendrąja formule:



$$\begin{array}{c} NH_2\text{–}CH\text{–}COOH \\ | \\ R \end{array}$$

Bendroji glicino formulė yra R=H. Keleto kitų aminorūgščių formulės ir pavadinimai pateikti 23.1 lentelėje.

23.1 lentelė

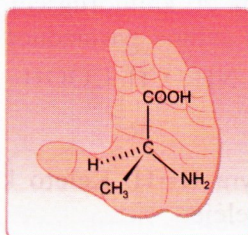
Aminorūgščių formulės, pavadinimai ir šoninės grandinės

Formulė	Radikalas R	Pavadinimas	Žymuo
$NH_2\text{–}CH(CH_3)\text{–}COOH$	$-CH_3$	Alaninas	Ala, A
$NH_2\text{–}CH(CH(CH_3)_2)\text{–}COOH$	$-CH(CH_3)_2$	Valinas	Val, V
$NH_2\text{–}CH(CH_2CH(CH_3)_2)\text{–}COOH$	$-CH_2CH(CH_3)_2$	Leucinas	Leu, L
$NH_2\text{–}CH(CH_2\text{–}C_6H_5)\text{–}COOH$	$-CH_2\text{–}C_6H_5$	Fenilalaninas	Phe, F
$NH_2\text{–}CH(CH_2\text{–}OH)\text{–}COOH$	$-CH_2\text{–}OH$	Serinas	Ser, S
$NH_2\text{–}CH(CH_2\text{–}COOH)\text{–}COOH$	$-CH_2\text{–}COOH$	Asparto rūgštis	Asp, D
$NH_2\text{–}CH(CH_2CH_2CH_2CH_2\text{–}NH_2)\text{–}COOH$	$CH_2CH_2CH_2CH_2\text{–}NH_2$	Lizinas	Lys, K

Iš formulės aišku, kad aminogrupė yra sujungta su arčiausiai karboksigrupės esančia anglimi. Visos aminorūgštys skiriasi tik šoninės grandinės (radikalo) struktūra.

Aprašant baltymų cheminę sudėtį vietoj aminorūgščių formulių ar pavadinimų įprasta vartoti jų žymenis, nurodytus 23.1 lentelėje. Vadovėliuose, knygose labiau paplitęs triraidis žymėjimas (Ala, Leu ir kt.), atitinkantis aminorūgščių angliškų pavadinimų pirmąsias tris raides. Užrašant ir analizuojant baltymų sudėtį kompiuteriu paprastai vartojami trumpesni vienraidžiai žymenys.

Pirmasis aminorūgščių anglies atomas yra sujungtas su keturiais skirtingais pakaitais (karboksigrupe, aminogrupe, vandeniliu ir šoninės grandinės liekana). Todėl erdvėje jie gali būti išsidėstę skirtingai, kada pavyzdžiui, aminogrupė yra



23.1 pav. Erdvinė aminorūgšties alanino sandara.

iš dešinės arba kairės (23.1 pav.). Išimtis – glicinas, turintis vandenilio atomą vietoj šoninės grandinės. Gamtinės yra tik kairiosios aminorūgštys, dešiniosios sintetinamos cheminėse laboratorijose.

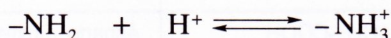
Pagal pakaito R prigimtį aminorūgštys skirstomos į hidrofobines ir hidrofilines. Pirmosios keturios sąraše nurodytos aminorūgštys yra hidrofobinės, jose R yra vandenį atstumiantys angliavandeniliniai radikalai (prisiminkite vadovėlio skyrelį „Lipidai“). Jei pakaitas R giminingas vandeniui, aminorūgštis hidrofilinė. Toks yra serinas, asparto rūgštis, lizinas. Keletas aminorūgščių užima tarpinę padėtį, jos nei labai hidrofobinės, nei labai hidrofilinės. Pavyzdys – cisteinas. –SH grupė su vandeniu sudaro silpnesnius vandenilinius ryšius negu –OH, todėl cisteine esantis pakaitas $-CH_2-SH$ mažiau hidrofilinis negu cisteino $-CH_2-OH$.

Kaip jau žinote, karboksigrupės ir aminogrupės gali jonizuotis. Karboksigrupė nesunkiai atiduoda protoną ir virsta anijonu.



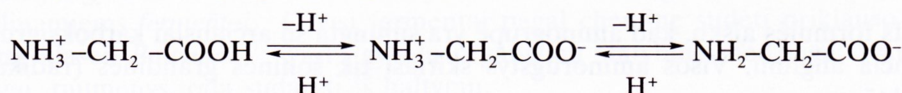
$$-COOH \rightleftharpoons -COO^- + H^+$$

Aminogrupė, atvirkščiai, linkusi prisijungti protoną ir virsti katijonu.



$$-NH_2 + H^+ \rightleftharpoons -NH_3^+$$

Taigi aminorūgštis yra amfoterinė medžiaga, turinti ir rūgštinių, ir bazinių savybių. Nejonizuotų aminorūgščių formulės, kurias chemikai dažnai vartoja dėl paprastumo, neatspindi tikros šių junginių būsenos. Ištirpinus aminorūgštį vandenyje nejonizuotų molekulių bus labai mažai. Be to, pagal pH galimos kelios jonizacijos būsenos, pavyzdžiui, glicinui:



$$NH_3^+-CH_2-COOH \underset{H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}} NH_3^+-CH_2-COO^- \underset{H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}} NH_2-CH_2-COO^-$$

Rūgštiniame tirpale Neutraliame tirpale Šarminiame tirpale

Ištirpinus gliciną vandenyje beveik visos jo molekulės turi ir teigiamą ($-NH_3^+$), ir neigiamą ($-COO^-$) grupę. Susumuotos molekulės elektrinio krūvio neturi. Lygiai tokios pat molekulės yra kietame, kristaliniame glicine. Parūgštintame vandens tirpale $-COO^-$ grupė prisijungia protoną, glicino molekulė tampa teigiamuoju jonu, o šarminiame tirpale – neigiamuoju jonu. Lygiai tas pats vandens tirpale vyksta ir su kitomis aminorūgštimis, kurių pakaite R nėra galinčių jonizuotis grupių (alanino, valino ir kt.).



1. Kaip sutrumpintai žymimas glicinas? Parašykite jo žymenį naudodamiesi kitų aminorūgščių pavadinimais.
2. Parašykite galimas jonizacines valino formas.
3. Kokios galimos asparto rūgšties ir lizino jonizacinės formos? Parašykite jų formules.

23.2. Baltymų sandara ir savybės

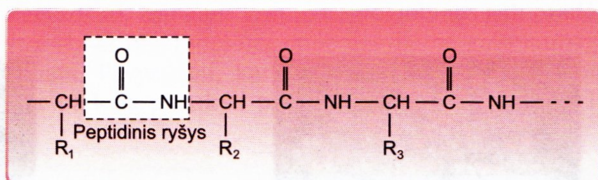
Kaip jau buvo minėta, baltymai yra polimerinės medžiagos. Kaip jos susidaro iš aminorūgščių, galima pavaizduoti tokia schema (23.2 pav.).

–CO–NH– grandis, jungianti gretimas aminorūgščių liekanas, vadinama *peptìdiniu ryšiù*.

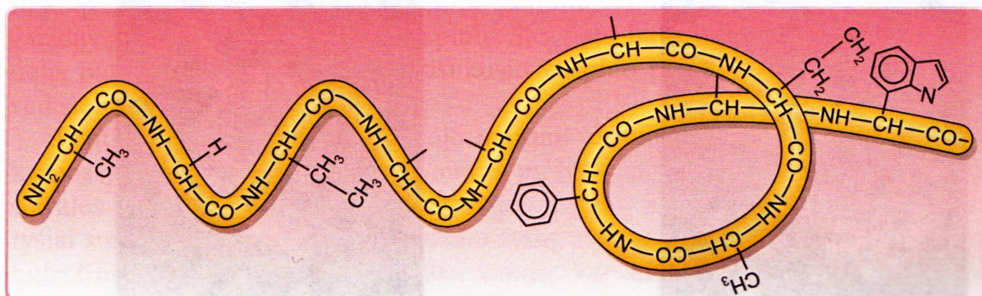
Pagal tai, kiek aminorūgščių susijungia peptidiniais ryšiais, gali būti įvairiausio ilgio polimerinė grandinė. Grandinėje bus peptidiniai ryšiai, sujungti per arčiausiai karboksigrupės esančius anglies atomus. Prie pastarųjų prijungtos šoninės grandinės „kyšos" į išorę (23.3 pav.).

Baltymaĩs vadiname tokius aminorūgščių polimerus, kuriuose yra 100 ar daugiau aminorūgščių liekanų (n ≥ 100). Jei polimerinė grandinė trumpesnė, junginiai vadinami *peptìdais*. Gali būti visai nedideli peptidai, sudaryti iš keleto aminorūgščių liekanų. Gamtoje randama labai daug įvairiausio dydžio peptidų, dažnai svarbių dėl biologinio aktyvumo, pavyzdžiui, hormonų.

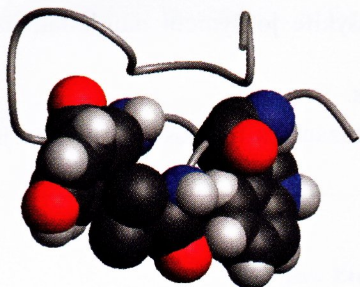
Jei peptido molekulėje yra daugiau negu 10 aminorūgščių liekanų, jis vadinamas *polipeptidù*. Baltymus taip pat galima vadinti polipeptidais.



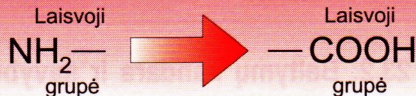
23.2 pav. Baltymo susidarymo schema.



23.3 pav. Baltymo grandinės schema.



23.4 pav. Peptido molekulės modelis.



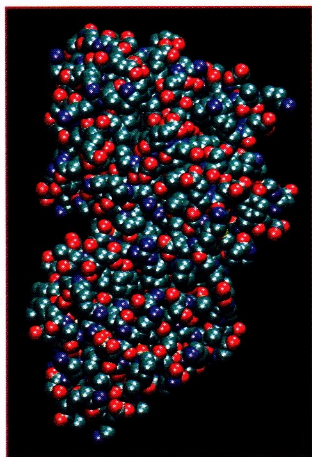
23.5 pav. Peptido grandinės žemėjimas.

Peptido molekulę galima palyginti su juosta. Tai gerai matosi žiūrint į molekulės modelį (23.4 pav.).

Norint parodyti, kaip peptidinė grandinė išsidėsčiusi erdvėje, įprasta ją žymėti juostele, dažniausiai spalvota. Juostelės dažnai turi strėlę, rodančią į tą peptidinės grandinės galą, kuriame yra laisvoji karboksigrupė (23.5 pav.).

Baltymų molekulėse dažniausiai būna nuo 150 iki 600 aminorūgščių liekanų. Žiūrint į aukščiau pateiktą peptido modelio nuotrauką nesunku įsivaizduoti, kad baltymo molekulė – tai gana ilgas kaspinas. Galima būtų galvoti, kad toks kaspinas turėtų būti chaotiškai susirangęs, kiekviena molekulė kitaip. Bet iš tiesų taip nėra. Daugumos gamtoje randamų baltymų molekulės glaudžiai susisuka į kamuolėlius, vadinamus *glòbulėmis*. Kiekvieno baltymo jie visiškai vienodi (23.6 pav.).

23.6 paveiksle pateiktame baltymo globulės modelyje neparodyti vandenilio atomai. Modelyje matomi rutuliukai yra visi kiti atomai, išskyrus vandenilius. Rutuliukų spalvos nėra įprastinės (anglis – juoda, deguonis – raudona ar pan.). Šiame paveiksle mėlyna spalva pažymėti visi atomai tų aminorūgščių, kurių pa-



23.6 pav. Baltymo globulės modelis.



23.7 pav. Supaprastintas baltymo struktūros vaizdas.



kaitas R yra hidrofilinis, raudona spalva – kurių R hidrofobinis. Taip pažymėjus tampa akivaizdus peptidinės grandinės susisukimo į globulę principas: hidrofilinės amimorūgštys išsidėsto globulės paviršiuje, o hidrofobinės – globulės viduje. Jeigu prisiminsime minėtą „Lipidų" skyrių, nesunkiai pastebėsime, kad baltymo globulė primena micelę. Nors molekulės visai kitos, bet struktūros principas tas pats: vandenį atstumiančios hidrofobinės grupės pasislėpusios dalelės viduje, o hidrofilinės grupės atsuktos į vandenį. Taip naudingiausia vandens tirpale. Tokia globulės struktūra susidaro savaime, kaip ir micelė iš paviršinio aktyvumo medžiagos, jei sąlygos fiziologiškos (vandeninis tirpalas, pH beveik neutralus, temperatūra normali). Jeigu sąlygas smarkiai pakeisime, pavyzdžiui, pakelsime temperatūrą, parūgštinsime ar pašarminsime tirpalą, baltymo globulės struktūra gali visai pasikeisti. Toks procesas vadinamas baltymo *denatūrãvimu*. Denatūruojant baltymams paprastai į globulės paviršių išeina dalis hidrofobinių grupių. Pakitusios globulės sulimpa savo hidrofobiniais paviršiais į stambius, dažnai kietus darinius. Toks sukietėjęs denatūruotų baltymų darinys yra virtas kiaušinis.

Denatūruojant baltymui nepasikeičia jo cheminė sudėtis, nenutrūksta cheminiai ryšiai. Pasikeičia tik globulės erdvinė struktūra, pasikeičia baltymo konformacijos (žr. p. 23). Kadangi biologinės baltymų funkcijos glaudžiai susijusios su jų erdvine struktūra, jiems denatūruojant pažeidžiami gyvybiniai procesai. Gyvieji organizmai žūva pakėlus temperatūrą pirmiausia todėl, kad jų baltymai denatūruoja. Kitos gyvųjų organizmų sudėtinės dalys (riebalai, angliavandeniai) atsparesnės už baltymus aplinkos pokyčiams. Tačiau yra mikroorganizmų, kurie puikiai jaučiasi net ir karštame vandenyje. Tokios yra termofilinės bakterijos, gyvenančios karštuose šaltiniuose, ugnikalnių papėdėse ir kt.

Cheminiai ryšiai C–C ima trūkti pasiekus 400–450 °C temperatūrą. Tačiau žemesnėje temperatūroje ima irti ryšiai, kuriais anglies atomai sujungti su heteroatomais. Tačiau nedideliems temperatūrų pokyčiams daug jautresnės yra struktūros, kurios susijusios silpnais, tarpmolekuliniais ryšiais. Pavyzdžiui, žmogaus kraujo hemoglobinas gali pradėti denatūruoti vos temperatūrai viršijus 41–42 °C. Todėl organinė gyvybė be galo jautri, o organizmas prisitaikęs apsisaugoti pats. Pavyzdžiui, karštą dieną prakaituojame, nes garuodamas prakaitas aušina kūną ir padeda palaikyti pastovią kūno temperatūrą. Tą patį matome ir būdami pirtyje.

Žiūrint į baltymo modelį ar į jo pjūvį (23.7 pav.) nelabai įmanoma suprasti, kaip erdvėje išsilanksčiusi peptidinė grandinė. Tai aiškiai galima pamatyti pavaizdavus peptidinę grandinę kaspinu. Tas pats baltymas, kurio globulės modelis pateiktas 23.6 paveiksle susisukusio kaspino pavidalu parodytas 23.7 paveiksle.

Peptidinės grandinės struktūroje matome dėsningumų: kai kur kaspino atkarpos guli lygiagrečiai (jos pažymėtos mėlyna spalva), kai kur susisukusios į spirales (raudona spalva). Konfigūracijos pobūdį lemia tai, kaip vandeniliniai ryšiai susidarę tarp baltymo peptidinių ryšių. Peptidiniai ryšiai (–CO–NH–) yra hidrofiliški, jie negali būti globulės viduje, kur nėra vandens. Bet peptidinių ryšių vandenilio ir deguonies atomai gali sudaryti vandenilinius ryšius tarpusavyje (23.8 pav.).



23.8 pav. Peptidinės grandinės vandeniliniai ryšiai.

Vandenilinių ryšių susidarymas energetiškai naudingas, nes bent iš dalies atstoja sąveiką su vandeniu. Peptidinė grandinė išsidėsto taip, kad susidarytų maksimalus galimas vandenilinių ryšių skaičius. Spiralinėse atkarpose (vadinamose α-spiralėmis) vandeniliniai ryšiai susidaro tarp gretimų spiralės vijų. Lygiagrečiai išsidėsčiusiose peptidinėse grandinėse (vadinamose β-struktūromis arba β-lakštais), vandeniliniai ryšiai jungia gretimas grandines (23.9 pav.).

Globulės paviršiuje esančios peptidinės grandinės atkarpos gali neįeiti nei į α-spirales, nei į β-lakštus. Jos sąveikauja sudarydamos vandenilinius ryšius su aplink globulę esančiomis vandens molekulėmis (23.7 paveiksle tokios atkarpos pažymėtos žalia spalva).

Kalbant apie baltymų molekulių sandarą įprasta vartoti terminus: pirminė, antrinė, tretinė, ketvirtinė baltymo struktūra.

Pirminè struktūrà vadinama aminorūgščių seka baltymo molekulės peptidinėje grandinėje. Ją galima nustatyti bandymais, tiriant baltymą cheminiais metodais. Šią grandinę galima nustatyti ir nagrinėjant atitinkamo geno sudėtį, jeigu jis ištirtas. Plačiau apie tai kalbėsime skyrelyje „Nukleorūgštys“.

Antrìnė struktūrà – tai paprasčiausieji baltymo erdvinės struktūros elementai (α-spiralės, β-lakštai).

Tretìnė struktūrà – erdvinė baltymo globulės struktūra, atspindinti peptidinės grandinės ir šoninių grupių konfigūraciją.

Ketvirtìnė struktūrà būdinga ne visiems baltymams. Daugelio baltymų globulės gali jungtis į stambesnius darinius (po 2, 3, 4 ir daugiau globulių). Į ketvirtinę

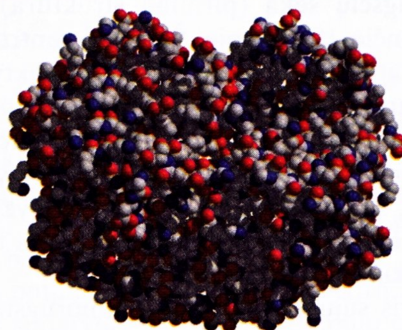




α-spiralės β-struktūros

23.9 pav. Baltymų α-spiralės ir β-struktūros.





23.10 pav. Hemoglobino molekulės sandara (modelis).

struktūrą įeinančios globulės nebūna susijusios kovalentiniais ryšiais. Jas jungia vandeniliniai ryšiai, priešingo ženklo jonų sąveika, kitų tipų tarpmolekulinė sąveika. Dažnai globulės susiglaudžia hidrofobiškais paviršiais. Ketvirtinės struktūros paprastai nelabai patvarios, lengvai suyra.

Ketvirtinę struktūrą turinčio baltymo pavyzdys yra kraujo baltymas hemoglobinas, pernešantis deguonį. Hemoglobino molekulė susideda iš keturių globulių (23.10 pav.).

Ketvirtinės struktūros susidarymas visada prasmingas biologiniu požiūriu. Pavyzdžiui, hemoglobino molekulė, sudaryta iš 4 globulių, deguonį perneša geriau, negu tai padarytų keturios atskiros globulės.

Dauguma baltymų turi globulių struktūrą. Bet yra ir tokių, kurių molekulės nesusisuka į globules, o yra siūlo ar strypo formos. Žinomiausi iš jų yra odos baltymas *kolagènas* ir plaukų bei vilnos baltymas *keratìnas*.

Baltymų erdvinė struktūra labai svarbi biologiniu požiūriu. Ypač reikšmingi organizmo baltymai yra fermentai – cheminiai katalizatoriai, kurie pagreitina organizmo chemines reakcijas šimtus tūkstančių ar net milijonus kartų. Tačiau fermentai turi ypatingą savybę – jie nepaprastai saviti, t. y. jie veikia tik tos sandaros junginį, kuriam yra skirti. Tai tarsi raktas, tinkantis tik vienai spynai. Pavyzdžiui, jei fermentas katalizuoja pieno cukraus (laktozės) skaidymą, tai ši medžiaga gali būti surasta ir atpažinta tarp tūkstančių į laktozę panašių maltozės molekulių. Palyginkite šių angliavandenių formules ir įsitikinsite, kokie jie panašūs. Baltymų skaidymą katalizuojantys fermentai atpažįsta aminorūgščių seką, todėl jie gali būti naudojami tiriant baltymų sandarą.

Svarbiausia fermento dalis yra jo aktyvus centras. Tai gali būti įterptos molekulės, sudarytos ne iš aminorūgščių, o įvairių heterociklinių junginių (analogiškai hemui, kurio yra hemoglobine) liekana. Aktyvų centrą sudaro ir reikiamoje vietoje esančios baltymo aminorūgštys. Dažnai dėl erdvinės baltymo struktūros fermento aktyvaus centro srityje atsiranda ertmių, į kurias gali „įlįsti“ reaguojančių junginių liekanų. Ten pat atsiduria aktyvios aminorūgščių liekanos, kurios dalyvauja cheminėje reakcijoje. Pavyzdžiui, kasos išskiriamo fermento chimotripsino aktyvus centras sudarytas iš tokių aminorūgščių: histidino, kuris

pagal baltymo aminorūgščių seką (pirminė struktūra) yra 57, asparto rūgšties – 102, ir serino, esančio 195 vietoje. Šalia šio centro yra nedidelė „kišenė", kuri sujungia nepolines aminorūgščių liekanas. Toks aktyvus centras „atpažįsta" tik tas baltymo dalis, kurios turi tam tikrą pirminę struktūrą, atitinkančią aktyvaus centro struktūrą. Štai kodėl net dėl menkiausių fermento erdvinės struktūros pokyčių jie tampa neaktyvūs: denatūruojant suyra ypač trapi erdvinė baltymo struktūra. Įdomu tai, kad chemikams iki šiol nepavyko susintetinti į baltymus savo aktyvumu ir savitumu panašių katalizatorių, nors to siekiama jau nuo seniai – kai nustatyta, kokia fermentų struktūra.

Peptidinis ryšys, kuris sujungia baltymo aminorūgštis į peptidinę grandinę, yra pakankamai atsparus cheminiam poveikiui. Nors, kaip minėta, baltymai nesunkiai denatūruoja esant net ir mažiausiam poveikiui. Tokiomis sąlygomis peptidinis ryšys nesuyra. Baltymus hidrolizuoti galima tik ilgą laiką juos virinant su rūgštimis arba veikiant fermentais. Rūgštinės arba fermentinės hidrolizės metu baltymai gali suirti iki aminorūgščių. Apie tai esame kalbėję X klasėje.

Fermentinė baltymų hidrolizė svarbi dėl fermentų ypatumo, t. y. jie gali „nukirpti" tik tam tikros sekos aminorūgščių grandinę. Į tai atsižvelgiama tiriant baltymo pirminę seką. Baltymus hidrolizuojantys fermentai vadinami *proteãzėmis*. Jų veikimo sąlygos ir savybės labai skirtingos. Pavyzdžiui, baltyminis maistas skrandyje veikiamas ne tik rūgštimis, bet ir rūgštinėmis proteazėmis. Vėliau jis patenka į dvylikapirštę žarną, kurios terpės pH jau kitoks, ten veikia kitos proteazės (pavyzdžiui, tripsinas, chimotripsinas). Maistas baigiamas virškinti plonosiose žarnose. Susidariusios aminorūgštys naudojamos savų baltymų sintezei.



1. Parašykite peptido, sudaryto iš valino ir serino (Val ir Ser), cheminę formulę.
2. Parašykite galimas sekas, jei peptidas sudarytas iš glicino, alanino, valino, serino, leucino.
3. Paaiškinkite, ar baltymų denatūravimas yra fizikinis ar cheminis procesas.
4. Kraujo baltymas hemoglobinas sudarytas iš hemo ir baltymo dalies. Hemas yra heterociklinis junginys, turintis geležies. Panašios sudėties yra chlorofilas, tačiau vietoj geležies hemo struktūros analogiškoje dalyje yra magnio(II) jonų. Paaiškinkite, kodėl hemoglobinas raudonas, o chlorofilas žalias.
5. Fermentai tripsinas ir chimotripsinas, kurie virškinimo proceso metu skaido į organizmą patekusius baltymus, yra labai sudėtingos tretinės struktūros. Paaiškinkite, kodėl šie fermentai jautrūs aplinkos pokyčiams.
6. Žinoma, kad pakėlus reakcijos mišinio temperatūrą 10 °C paprastai reakcijos pagreitėja 2–3 kartus. Kodėl taip ne visada būna, kai reakcijos katalizuojamos fermentais?



24. NUKLEORŪGŠTYS

Dar XIX a. pabaigoje tyrinėjant ląstelės branduolį buvo įsitikinta, kad jame esančios medžiagos nukleorūgštys yra svarbios dėl paveldėjimo. 1940–1953 m. bandymais įrodyta, kad paveldėjimą lemia deoksiribonukleorūgštis (DNR). Ši molekulė ypatinga tuo, kad joje yra užkoduota informacija, pagal kurią yra sintetinami organizmo baltymai.

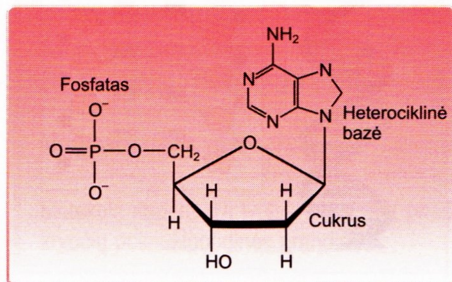
DNR molekulė yra polimeras, sudarytas iš atskirų monomerų – *nukleotìdų*. Kiekvienas nukleotidas sudarytas iš trijų sudedamųjų dalių: bazės, monosacharido ir fosfato (24.1 pav.).

Kaip matyti, bazės yra heterocikliniai aromatiniai junginiai (žr. 11 skyrelį, dėl azoto atomo įtakos jie pasižymi bazinėmis savybėmis, kaip ir aminai). Monosachridas yra deoksiribozė. Tokia yra paprasta nukleotido sandara, kuri nulemia visą gamtos įvairovę.

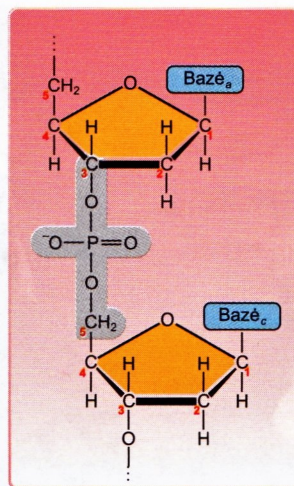
DNR saugo ir perduoda ląstelėje informaciją apie baltymus. DNR molekulės susijungia į ilgas grandines per fosfato grupės liekanas (24.2 pav.). Tai DNR pirminė struktūra (palyginkite su pirmine baltymų struktūra).

Pagal pirminę seką galima atpažinti tapačią ar skirtingą DNR molekulę. Tam padeda ypatingi fermentai *restriktãzės*. Jie atpažįsta tam tikrą pirminės grandinės seką ir atskiria DNR molekulę ar jos fragmentą reikiamoje vietoje. Daug tokių nepaprastų fermentų atrasta ir gaminama Vilniuje. Jie parduodami viso pasaulio molekulinės biologijos laboratorijoms (24.3 pav.).

DNR seka yra tarsi pirštų atspaudai kriminalistikoje. Pagal šią seką sukarpius DNR molekulę į atskirus fragmentus galima nustatyti nusikaltimą įvykdžiusio asmens tapatybę, įrodyti vaiko tėvystę ir kt. Tokie metodai taikomi ir Lietuvoje.



24.1 pav. Nukleotido sandara.



24.2 pav. DNR molekulės pirminė struktūra.



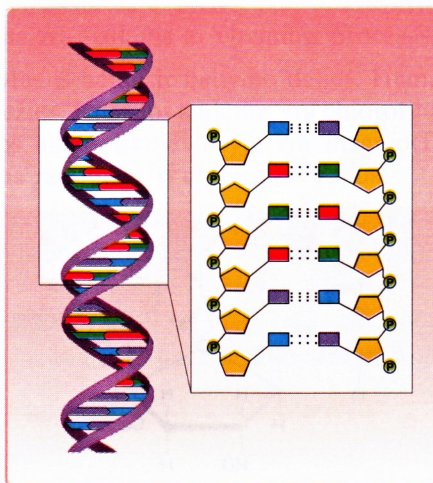
24.3 pav. „Fermento“ bendrovė.

Dalijantis ląstelei dukterinės ląstelės gauna tapačias DNR molekules. Taigi nukleotidų seka turi pagaminti tikslią savo kopiją. Daug mokslininkų bandė nustatyti, kaip sudaryta DNR molekulė. Šios molekulės sandarą iššifravo Dž. Vòtsonas (Watson), F. Krìkas (Crick) (24.4 pav.) ir M. Vìlkinsas (Wilkins). Už šiuos darbus atradėjams paskirta Nobelio premija.

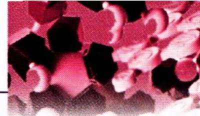
Paaiškėjo, kad DNR sudaro dviviję spiralę, susijungusią tarpusavyje vandeniliniais ryšiais (antrinė struktūra). Antroji spiralė yra priešingos krypties. Vandeniliniai ryšiai susidaro tarp šių bazių porų: timino (T) ir adenino (A) arba citozino (C) ir guanino (G) (24.5 pav.).

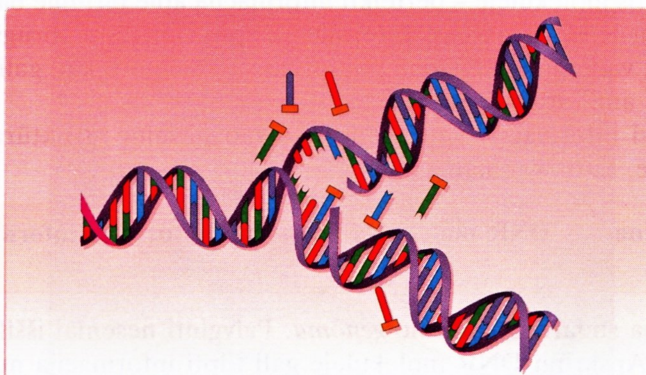


24.4 pav. Dž. Votsonas ir F. Krikas.



24.5 pav. DNR molekulės antrinė struktūra.





24.6 pav. DNR dvigubėjimas.

Naujos DNR molekulės iš atskirų nukleotidų yra sintetinamos pagal sudėtingą seką. Pirmiausia yra blokuojamos tos funkcinės grupės, kurios neturi dalyvauti reakcijoje, ir aktyvinamos tos, kurios turi sudaryti cheminį ryšį (dažniausiai fosforo rūgšties molekulės liekana). Paskui prijungiami nauji nukleotidai, ir visas procesas kartojamas iš naujo (blokavimas, aktyvinimas, prijungimas).

Kadangi dalijantis ląstelei DNR molekulių skaičius turi padvigubėti, iš pradžių molekulė išsiveja. Prie vienvijės DNR molekulės fragmento prijungiami nauji nukleotidai, o paskui susidariusios grandinės susijungia (24.6 pav.). Kadangi vienvijė DNR naudojama kitai grandinei sintetinti, gaunama priešinga jos kopija, o susijungusios grandinės tiksliai pakartoja motininę struktūrą.

Ribonukleorūgšties (RNR) molekulė padeda perduoti informaciją, užkoduotą DNR. Ji skiriasi nuo DNR savo sandara ir savybėmis (24.1 lentelė).

24.1 lentelė

DNR ir RNR skirtumai

DNR	RNR
Polimeras, sudarytas iš deoksiribonukleotidų	Polimeras, sudarytas iš ribonukleotidų
Azoto turinčios bazės yra adeninas (A), timinas (T), guaninas (G) ir citozinas (C)	Azoto turinčios bazės yra adeninas (A), uracilas (U), guaninas (G) ir citozinas (C)
Monosacharidas yra deoksiribozė	Monosacharidas yra ribozė
Molekulę sudaro dvi lygiagrečios, bet priešingų krypčių polinukleotidinės grandinės	Molekulė dažniausiai yra vienvijė
Molekulės yra labai ilgos	Molekulės yra daug mažesnės už DNR

DNR paskirtis molekulėje – perteikti informaciją apie pirminę baltymų struktūrą, įvairių tipų RNR struktūrą. Informacija apie vieną aminorūgštį yra 3 nukleotidų sekoje, vadinamoje *kodonù*. Nesunku suskaičiuoti, kad galimi 64 kodonai, o gamtinių aminorūgščių tėra 20.

Žinoma, kad informacija apie vieno baltymo pirminę struktūrą užkoduota DNR fragmente, kuris vadinamas genu.

***Genù* vadinamas DNR molekulės fragmentas, turintis informaciją apie baltymo seką.**

Genų visuma sudaro organizmo *genòmą*. Palyginti neseniai iššifruotas žmogaus genomas. Apskritai DNR molekulėje gali tilpti informacija nuo poros dešimčių ar kelių šimtų vienetų genų virusuose iki keliasdešimt tūkstančių vienetų žmogaus genome (24.2 lentelė).

24.2 lentelė

Kai kurių organizmų genomo dydis

Organizmas	Genomo dydis	
	DNR ilgis, milijonai bazių	Genų skaičius
Žmogus	3 280	40 000–50 000
Pelė	3 000	30 000
Vaisinė muselė	0,165	15 000–25 000
Mielės	0,0014	8355–8947
Žarnyno lazdelė *E.coli*	0,004	3237

Molekulinės biologijos specialistai pasitelkę chemikus išmoko sukurti genomus, kurių gamtoje nėra. Šis metodas vadinamas *gènų inžinèrija*. Pavyzdžiui, į žarnyno lazdelės genomą naudojant fermentus įterpiamas fragmentas, kuris turi informacijos apie žmogaus baltymus. Tada toks genetiškai modifikuotas organizmas ima gaminti ne tai, ką turėtų. Jis gamina visai kitus baltymus. Tereikia išmokti juos atskirti nuo kitų. Taip Lietuvoje gaminami kai kurie baltyminiai žmogaus hormonai, saugantys nuo virusų, padedantys augti lūžusio kaulo audiniams ir kt. (24.7 pav.).

Genètinis modifikãvimas – sparčiai besiplėtojanti mokslo sritis, kasmet pasiekianti naujų laimėjimų. Išmokta pagaminti ne tik bakterijas, bet ir dirbtiniu būdu gauti sudėtingų organizmų kopijų (klonų). Klonuojant galima sustiprinti tam tikras organizmo savybes.

Tačiau ši nauja sritis turi lygiai tiek pat priešininkų, kiek ir šalininkų. Neaišku, ar genetiškai modifikuoti organizmai nekelia pavojaus. Pavyzdžiui, JAV dauguma





24.7 pav. Genų inžinerijos būdu pagaminti vaistai.

ryžių ar sojų gaunama iš genetiškai modifikuotų veislių, bet Europoje jų neleidžiama auginti. Baiminamasi, kad genetiškai modifikuoti produktai gali turėti dar nežinomų savybių, išryškėsiančių po daugelio metų. Taip jau yra ne kartą nutikę su įvairiais priedais, kurie būdavo naudojami pašarams. Tyrimai paskatino atsisakyti kai kurių pesticidų. Žmogaus klonavimas daugelyje šalių uždraustas įstatymu (taip pat ir Lietuvoje). Tačiau sparčiai plėtojantis genetikos, molekulinės biologijos mokslui atsiveria naujos platumos, traukiančios tyrėjus ieškoti naujų atradimų.



1 Nustatykite funkcines grupes nukleorūgščių bazių fragmentuose. Kurios iš šių grupių lemia bazines savybes?

2 Parašykite uracilo sąveiką su riboze žinodami, kad sąveikauja ribozės vieno anglies atomo hidroksigrupė ir uracilo žiedo azoto atomas sudarydami *N*-glikozidinį ryšį. Šalutinis reakcijos produktas yra vanduo.

3 Kokiai junginių klasei priskiriamas fosforo rūgšties ir deoksiribozės darinys, kai fosforo rūgšties molekulė sąveikauja su deoksiribozės šoninio anglies atomo hidroksigrupe.

4 Parašykite galimų DNR kodonų, koduojančių aminorūgštis, pavyzdžių.

5 Nustatyta, kad biologinės kilmės *T*-toksinas nekenksmingas stuburiniams, bet kenksmingas vabzdžiams. Išvesta pomidorų veislė, į pomidoro genomą perkėlus *T*-toksino sintezės geną, kuris apsaugo pomidorus nuo vabzdžių ir pagausina derlių nevartojant pesticidų. Kodėl tokios pomidorų veislės nėra paplitusios Europoje?

PRIEDAI

Funkcinės grupės ir junginių klasės

Atpažinimo reakcijos

Molekulių modelių spalvos

Atominės orbitalės

Uždavinių atsakymai

Dalykinė rodyklė

Periodinė elementų lentelė

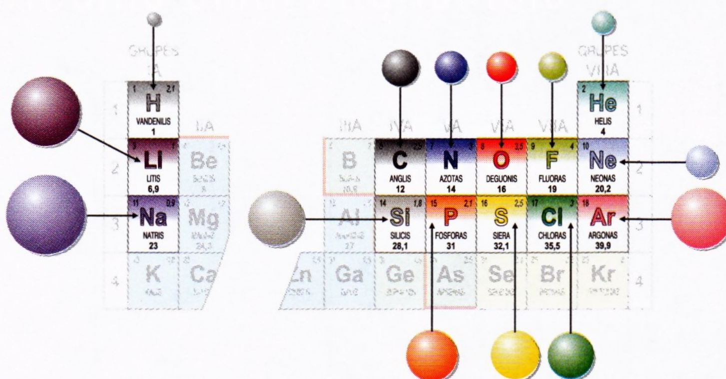
Funkcinės grupės ir junginių klasės

Funkcinė grupė	Funkcinės grupės pavadinimas	Junginių klasė	Pavadinimo sudarymas	Pavyzdžiai
F– arba Cl–, arba Br–, arba I–	Halogengrupė	Angliavandenilių halogeniniai dariniai	Halogeno pavadinimas + angliavandenilio pavadinimas	CH_3CH_2Cl Chloretanas
–OH	Hidroksigrupė	Alkoholiai (kai angliavandenilio liekana yra ne aromatinis angliavandenilis)	Angliavandenilio liekanos pavadinimas + *-olis*	$CH_3CH_2CH_2OH$ Propanolis
–OH	Hidroksigrupė	Fenoliai (kai angliavandenilio liekana yra aromatinis angliavandenilis)	Pavadinimai sudaromi su žodžiu „fenolis“, arba nurodant *hidroksi-* ir jos vietą	OH NO_2 4-nitrofenolis
$-C(=O)H$	Karbonilgrupė	Aldehidai (kai karbonilgrupė sujungta su vandeniliu)	Angliavandenilio liekanos pavadinimas (įskaitant ir funkcinės grupės anglies atomą) + *-alis*	$CH_3CH_2CH_2CHO$ Butanalis
$-C(=O)-$	Karbonilgrupė	Ketonai (kai karbonilgrupė sujungta su angliavandenilio liekana)	Angliavandenilio liekanos pavadinimas (įskaitant ir funkcinės grupės anglies atomą) + *-onas*	$CH_3COCH_2CH_3$ 2-butanonas
$-C(=O)OH$	Karboksigrupė	Karboksirūgšys	Angliavandenilio pavadinimas + *rūgštis* (aromatiniams – nurodoma grupė *-karboksi-*)	$CH_3CH_2CH_2COOH$ Butano rūgštis
$-NH_2$, –NH– arba –N–	Aminogrupė	Aminai	Angliavandenilio liekanos pavadinimas (*-il-*) + *aminas*	$CH_3CH_2CH_2NH_2$ 1-propilaminas

Atpažinimo reakcijos

Junginių klasė	Reagentai	Reakcijos požymiai
Sotieji angliavandeniliai	Įvairūs	Dauguma reagentų neveikia, degūs
Nesotieji angliavandeniliai	Bromo tirpalas, kalio permanganatas	Blukina tirpalus
Aromatiniai angliavandeniliai	Bromo tirpalas, kalio permanganatas	Neblukina tirpalų. Tik kai kurie (turintys šoninę grandinę, pavyzdžiui, toluenas) gali blukinti bromo tirpalą. Virinant daugelis reaguoja su kalio permanganatu (rūgščioje terpėje – visi)
Alkoholiai	Karboksirūgštys, sieros rūgštis	Virinant mišinius gaunami malonaus kvapo produktai – esteriai
Aldehidai	Ag_2O amoniakinis tirpalas (kompleksinis junginys)	Ant stiklo sienelių išsiskiria sidabras, vyksta sidabrinio veidrodžio reakcija
Ketonai	Kalio permanganato tirpalas (neutralus, šaltas) arba Ag_2O amoniakinis tirpalas (kompleksinis junginys)	Nereaguoja, nevyksta sidabrinio veidrodžio reakcija
Aminai	Indikatorius, vanduo	Pasižymi bazinėmis savybėmis

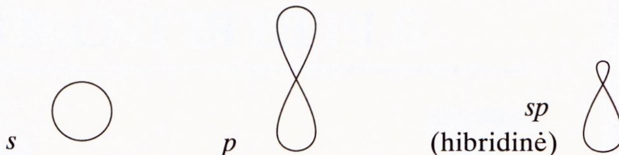
Molekulių modelių spalvos



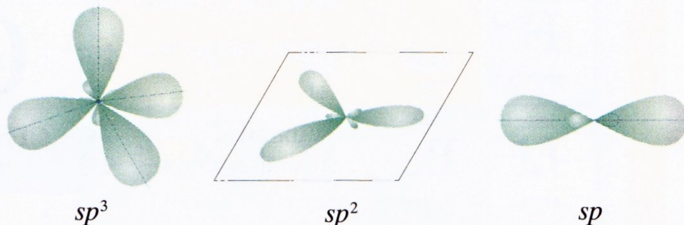


Atominės orbitalės

Orbitalių tipai



Anglies atomo elektronų debesų hibridinės orbitalės



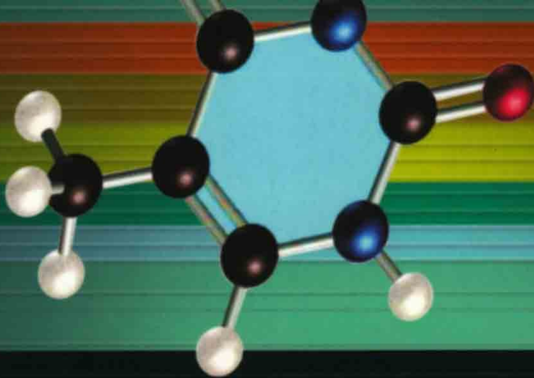
Uždavinių atsakymai

6.2. Butanas. **10.2.** 25,5 g. **6.4.** Etanolis ir dimetileteris. **8.3.** 1:25. **8.4.** 0,2 g. **11.3.** 26,4 g ir 5,4 g. **15.4.** 11,2 l. **22.2.3.** 92,8 g.

Iliustracijų šaltiniai

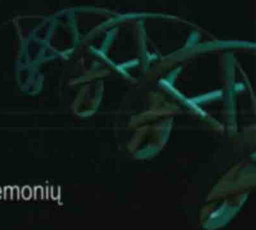
http://www.almaden.ibm.com/vis/stm/images/atoms.tif
http://profiles.nlm.nih.gov/MM/B/B/M/V/_/mmbbmv_.jpg
http://www.sxc.hu
http://www.chemistry.msu.edu/Portraits/images/ingoldc.jpg
http://www.linoklick.de/floatline-verlegung/linoleum-gross/linoleum-verkauf-buero.jpg
http://www.yanchuen.com/products/In435de8f62fe26.jpg
http://www.basketballireland.ie/store/dynamic/img/size%205%20rubber.jpg
http://www.westons.com/acatalog/pr20616_large.jpg
http://www.cshyde.com/Lloyd%20RubberFolds.jpg
http://www.kekule.be/11/image_jpeg.jpg
http://image36.webshots.com/37/4/24/52/274942452fVPANB_ph.jpg
http://www.ktu.lt/lt/ktu/rektoriai/jpg/117_.jpg
http://www.ulsop.ac.uk/depts/pharmacology/McCarthy/Images/2005/Sugar2.jpg
http://www.draeger-safety.fi/ST/internet/images/MH/ik/ST-1687-2005.jpg
http://www.draeger-safety.fi/ST/internet/images/MH/ik/ST-551-2004_ret.jpg
http://www.draeger-safety.fi/ST/internet/images/MH/ik/ST-309-2004.jpg
Gillespie J., Humphreys D. A., Baird N. C., Robinson E. A. Chemistry. Second Edition. 1989.
Allyn and Bacon, Inc. Eisner W., Geitz P., Justus A., Sternberg M., Schierle W.. Elemente chemie I. Nordrhein-Westfalen. Ernst Klett Schulbuchverlag. 1997.
http://www.uh.edu/engines/nobel.jpg
http://www.atlasroofing.com/gallery/commercial/high_res/polystyrene_hires.jpg
http://www.exxonmobilchemical.com/Public_Images/PublicAffairs/PPcups_large.jpg
http://www.fedinsa.com/espanol/producto/pvc/filmpvc.jpg
http://www.beckwith.net.au/Photos/photos%20to%20use/DSCN3378.JPG
http://www.forsythfabrics.com/images/big_images/upholstery2.jpg
http://www.theodoregray.com/PeriodicTableDisplay/Samples/009.2/s12.JPG
http://www.itg.uiuc.edu/exhibits/iotw/2000-07-13/original.jpg
http://www.seeshare.com/photos/carlc/1159-img_0269.jpg
http://www.aguntherphotography.com/wp/widescreen/14402/straw_1610.jpg
http://www.pulsephotonics.com/gallery/originals/Bullet%20from%20revolver%202.jpeg
http://cbielite55.tripod.com/3d/explosives/he.jpg
http://www.naegelestrubell.at/graphics/contribute/Prada_Body_Cream.jpg
http://www.svsm.ch/Werbung/Veterinaria/Bilder%20Veterinaria/Hormone_Gruppenbild1.JPG
http://www.nnpharma.no/includes/showimage.asp?id=5
http://www.gordonpomarescentre.com/resources/resources/honey.jpg
http://www.scifun.ed.ac.uk/card/images/flakes/honeycomb.jpg
http://cbielite55.tripod.com/3d/explosives/m260m261.jpg
http://bioc.polytechnique.fr/biocomputing/mathilde/images/hemoglobin.jpg

Dalykinė rodyklė



Organinė chemija – svarbi chemijos šaka, nagrinėjanti medžiagas, sudarytas iš anglies junginių. Mus supantis gyvasis pasaulis yra iš organinių medžiagų, taigi ši mokslo sritis glaudžiai susijusi su biologija, medicina, biochemija. Daugybė organinių junginių randama gamtoje, tačiau vis dažniau tokios medžiagos gaunamos dirbtiniu – sintezės – būdu. Taip sukuriami nauji vaistai, dažai, maisto konservantai ir priedai, kvapiosios medžiagos ir kt. Siekiant pažinti sudėtingus procesus svarbu suvokti organinių junginių gavimo, kitimo ir sintezės būdus.

Šio vadovėlio autoriai yra organinės chemijos specialistai. Prof. Gervydas Dienys (g. 1934) buvo ilgametis Vilniaus universiteto Organinės chemijos katedros dėstytojas, prof. Eugenijus Butkus (g. 1951) vadovavo šiai katedrai, yra jos dėstytojas. Doc. Rimantas Vaitkus (g. 1957) organinę chemiją dėstė Vilniaus pedagoginiame universitete. Autoriai yra paskelbę daug mokslinių darbų iš organinės chemijos, skaitę pranešimus tarptautinėse mokslinėse konferencijose, yra išleidę mokymo priemonių vidurinėms ir aukštosioms mokykloms.









ISBN 5-430-04078-9

